

**SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN
DES SEDIMENTATIONS-
DIFFUSIONSGLEICHGEWICHES
ZUR BESTIMMUNG DER EIGENSCHAFTEN
VON LÖSUNGEN HOCHGELADENER
ELEKTROLYTE MIT DER
ULTRAZENTRIFUGE IM VERGLEICH MIT
ANDEREN METHODEN**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Bodo Plewinsky

aus Potsdam

D 188

1971

**SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN
DES SEDIMENTATIONS-
DIFFUSIONSGLEICHGEWICHES
ZUR BESTIMMUNG DER EIGENSCHAFTEN
VON LÖSUNGEN HOCHGELADENER
ELEKTROLYTE MIT DER
ULTRAZENTRIFUGE IM VERGLEICH MIT
ANDEREN METHODEN**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Bodo Plewinsky

aus Potsdam



1. Gutachter: Prof. Dr. H.-P. Stock

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Oktober 1971

Tag der Promotion:

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Experimentelles	2
	a) Substanzen, Analysen, Lösungen	2
	b) Schlieren- und Interferenzmessungen mit der Ultrazentrifuge	3
	c) Dichte- und Brechungsindexmessungen	4
	d) Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und der elektrolytischen Leitfähigkeit	6
III.	Ladungszahl und Polymerisationsgrad des Meta- wolframations in wäßriger NaCl-haltiger Lösung nach Untersuchungen des Sedimentations-Diffu- sionsgleichgewichtes	7
	a) Einführung	7
	b) Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molmasse und Berechnung der Ladungszahl mit Hilfe der Beziehung von O. Lamm	8
	c) Polymerisationsgrad und Ladungszahl nach der Methode von Johnson, Kraus und Scatchard	17
	d) Numerische Rückrechnung der Versuchs- ergebnisse	21
IV.	Aktivitätskoeffizienten von Kalium- und Natri- ummetawolframat in wäßriger Lösung bei 0 und 25 °C	26
	a) Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Kalium- und Natriummetawolframat durch Schlieren- und Interferenzmessungen mit der Ultrazentrifuge	26
	1) Einführung	26
	2) Theoretische Grundlagen	27
	3) Meßergebnisse und Diskussion	30
	b) Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Natriummetawolframat aus kryoskopischen Meßdaten	39

V. Elektrolytische Leitfähigkeit wäßriger Natriummetawolframatlösungen bei 25 °C	44
VI. Zusammenfassung	47
VII. Literaturverzeichnis	49

I. Einleitung und Problemstellung

Durch Analyse der Meßdaten des Sedimentations-Diffusionsgleichgewichtes in einer Ultrazentrifugenzelle können zwei für einen gelösten Polymerelektrolyten wichtige Größen ermittelt werden: Seine Molmasse und seine Aktivitätskoeffizienten.

In dem binären System Polymerelektrolyt-Lösungsmittel ist jedoch die Molmasse der gelösten Substanz im Gegensatz zu Lösungen von Nichtelektrolyten auch größenordnungsmäßig nur bei Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit seiner Aktivitätskoeffizienten bestimmbar [1]. Fügt man jedoch zu dieser Lösung einen Fremdelektrolyten im Überschuß hinzu, so sedimentiert der Polymerelektrolyt in erster Näherung wie ein elektrisch neutrales Teilchen, wenn die Molmasse des Fremdelektrolyten sehr viel kleiner als die der Polymerkomponente ist. Systematische Untersuchungen der Abhängigkeit der auf diese Weise bestimmten Molmasse von der Polymerkonzentration liegen bisher bei Elektrolytlösungen nicht vor.

Bei bekannter Molmasse können, falls der Polymerelektrolyt monodispers gelöst vorliegt, seine Aktivitätskoeffizienten ermittelt werden. Diese Methode eignet sich sowohl zur Bestimmung in binären als auch in ternären Systemen. Jedoch müssen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in ternären Systemen die der beiden einzelnen Elektrolyte in binären Lösungen bekannt sein [2].

Im Vergleich mit anderen Methoden zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten bietet die Analyse des Sedimentations-Diffusionsgleichgewichtes den Vorteil, daß aus einem einzigen Versuch die Veränderung der Aktivitätskoeffizienten über ein ganzes Konzentrationsintervall ermittelt werden kann. Ferner ergibt sich hier die Möglichkeit, innerhalb gewisser Grenzen die Temperatur willkürlich zu wählen. Was beispielsweise bei kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen naturgemäß nicht der Fall ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Abhängigkeit der Sedimentation eines Polymerelektrolyten in Gegenwart eines Fremdsalzes von der Polymerkonzentration systematisch untersucht. Aus diesen Daten wird die Ladungszahl des Polymerions berechnet. Zum anderen erfolgte die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten des Polymerelektrolyten in reinem Wasser als Lösungsmittel. Diesen Ergebnissen wurden die aus kryoskopischen Messungen erhaltenen Werte gegenüber gestellt.

Als Modellsubstanzen dienten Kalium- und Natriummetawolframat, da mit Sicherheit bekannt ist, daß diese Verbindungen in wäßriger Lösung monodispers vorliegen [3, 4].

II. Experimentelles

IIa) Substanzen, Analysen, Lösungen

Kalium- und Natriummetawolframat wurden nach der Vorschrift von O. Glemser et al. [4] aus $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über Kalium- bzw. Natriumparawolframat als Zwischenprodukte dargestellt. Zur Beseitigung kolloidaler Anteile wurden die Metawolframatlösungen mehrfach durch Membranfilter (Durchlässigkeitsstufe 4) filtriert. Nach dreimaligem Umkristallisieren wies sowohl das Kalium- als auch das Natriummetawolframat ein Base-Säure-Verhältnis $\text{K}_2\text{O}:\text{WO}_3$ bzw. $\text{Na}_2\text{O}:\text{WO}_3$ von 1:4,01 auf.

Zur Bestimmung des Natriumgehaltes diente eine von G. Jander und D. Mojert [5] entwickelte Destillationsmethode. Die Substanz wird dabei im HCl -Strom auf 600°C erhitzt. Das Wolfram verflüchtigt sich unter Bildung von Wolframoxidchloriden; zurück bleibt wägbares Natriumchlorid.

Kalium wurde als Kaliumtetraphenylborat gefällt und in dieser Form gewogen [6].

Die Wolframbestimmung erfolgte gravimetrisch nach Berzelius. Dabei wird das Wolfram mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ als Quecksilberwolframat gefällt und bei 800°C zu WO_3 verglüht.

Da sowohl Kalium- als auch Natriummetawolframat wechselnde Kristallwassermengen enthalten, wurden drei Stammlösungen bereitet, die eine $K_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Konzentration von 7,545 Gew.-% (Stammlösung I) bzw. eine $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Konzentration von 11,238 (Stammlösung II) und 7,299 Gew.-% (Stammlösung III) aufwiesen. Die Stammlösungen I und II wurden zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von $K_6[H_2W_{12}O_{40}]$ bzw. $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ durch Messung des Sedimentations-Diffusionsgleichgewichtes sowie zur Ermittlung der Leitfähigkeit wäßriger $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Lösungen mit tridestilliertem Wasser entsprechend verdünnt.

Die Stammlösung III diente zur Herstellung von sechs verschiedenen NaCl-haltigen Natriummetawolframatlösungen. Bei allen diesen sechs Lösungen war das Massenverhältnis NaCl zu Wasser gleich 6,015:93,985. Als Vergleichslösung ("Lösungsmittel") diente bei den Ultrazentrifugenversuchen zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molmasse des $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ in allen Fällen eine 6,015 %ige wäßrige NaCl-Lösung. Dieses Verhältnis wurde deshalb gewählt, da der Aktivitätskoeffizient von NaCl in Wasser an dieser Stelle ein Minimum aufweist.

IIb) Schlieren- und Interferenzmessungen mit der Ultrazentrifuge

Die Untersuchungen des Sedimentations-Diffusionsgleichgewichtes wurden mit einer analytischen Ultrazentrifuge Modell E der Firma Beckman Instruments unter Verwendung der Standard-Schlieren- bzw. -Interferenzoptik durchgeführt. Als Lichtquelle diente die Quecksilberhochdrucklampe AH-6 der General Electric Company, aus deren Licht durch das Wrattenfilter Nr. 77A die Hg-Linie $5461 \text{ \AA}$ isoliert wurde. Die Versuchstemperatur betrug $(25 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$. 1,2 bzw. 3,0 cm lange Doppelsektorzellen wurden bei allen Versuchen verwendet. Bei den Experimenten zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit

der scheinbaren Molmasse von $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ betrug die Füllhöhe etwa $2/3$ der Sektorenlänge. Als Vergleichslösung ("Lösungsmittel") diente hier eine 6,015 %ige wäßrige NaCl -Lösung. Diese Versuche wurden alle bei der Frequenz $21\,740\text{ min}^{-1} \pm 0,05\%$ durchgeführt.

Die Füllhöhe bei den Experimenten zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ bzw. $\text{K}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ in Wasser betrug etwa die Hälfte der Sektorenlänge. Als Vergleichslösung diente hierbei reines Wasser. Als Umdrehungsgeschwindigkeit wurden je nach Konzentration der Lösungen Werte zwischen $29\,500$ und $47\,660\text{ min}^{-1}$ gewählt.

Die Laufdauer der Zentrifuge betrug 4 bis 5 Tage, wobei im Abstand von 24 Stunden unter Verwendung von Agfa-Scientia-Platten des Typs 23 D 56 photographiert wurde. Nach 48stündigem Betrieb der Ultrazentrifuge konnten keine systematischen Veränderungen der Meßergebnisse mehr festgestellt werden. Die erhaltenen Photogramme wurden bei Schlierenmessungen in etwa 12-facher Vergrößerung von drei verschiedenen Personen gezeichnet bzw. bei Interferenzaufnahmen mit einem Meßmikroskop (Firma Leitz) ausgewertet.

IIc) Dichte- und Brechungsindexmessungen

Die Dichten der Lösungen (vgl. Tabelle 1, 2 und 3) wurden mit einem Pyknometer (10 cm^3 Inhalt) gemessen. Das (scheinbare) partielle spezifische Volumen $\bar{v}_p$ wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit der Lösungsdichten berechnet.

Das Brechungsindexinkrement dn/dc der zu untersuchenden Lösungen wurde mit Hilfe von Überschichtungsversuchen sowohl durch Schlieren- als auch durch Interferenzmessungen mit der Ultrazentrifuge bestimmt. Im untersuchten Konzentrationsbereich waren sowohl $\bar{v}_p$ als auch dn/dc unabhängig von der Metawolframatkonzentration. Die Durchführung sämtlicher Dichte- und Brechungsindexmessungen erfolgte bei 25°C .

Tabelle I

Daten der wäßrigen Kaliummetawolframatlösungen bei 25 °C:

Lösungs- nummer	$K_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Konzentration $g \cdot cm^{-3}$	Dichte $g \cdot cm^{-3}$
1	$5,7003 \cdot 10^{-3}$	1,00201
2	$1,0007 \cdot 10^{-2}$	1,00578
3	$1,2351 \cdot 10^{-2}$	1,00778
4	$1,5045 \cdot 10^{-2}$	1,01014

Partielles spezifisches Volumen des Kaliummetawolframates in Wasser:

$$\bar{v}_P = 0,13026 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}.$$

Brechungsindexinkrement von Kaliummetawolframat in wäßriger Lösung:

$$dn/dc = 0,10784 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}.$$

Tabelle II

Daten der wäßrigen Natriummetawolframatlösungen bei 25 °C:

Lösungs- nummer	$Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Konzentration $g \cdot cm^{-3}$	Dichte $g \cdot cm^{-3}$
5	$2,2627 \cdot 10^{-3}$	0,999045
6	$5,7312 \cdot 10^{-3}$	1,00210
7	$1,0830 \cdot 10^{-2}$	1,00660
8	$1,2587 \cdot 10^{-2}$	1,00814
9	$1,3759 \cdot 10^{-2}$	1,00918
10	$1,5189 \cdot 10^{-2}$	1,01044

Partielles spezifisches Volumen von $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ in H_2O :

$$\bar{v}_P = 0,11880 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}.$$

Brechungsindexinkrement von Natriummetawolframat in wäßriger Lösung:

$$dn/dc = 0,10916 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}.$$

Tabelle III

Daten der wäßrigen NaCl-haltigen Natriummetawolframatlösungen bei 25 °C:

Lösungs- nummer	Lösungsmittelzusammen- setzung H ₂ O, Gew.-%	NaCl, Gew.-%	Na ₆ [H ₂ W ₁₂ O ₄₀]- Konzentration g·cm ⁻³	Dichte g·cm ⁻³
11	93,985	6,015	$2,1757 \cdot 10^{-3}$	1,04158
12	93,985	6,015	$5,2325 \cdot 10^{-3}$	1,04421
13	93,985	6,015	$7,8588 \cdot 10^{-3}$	1,04645
14	93,985	6,015	$1,0469 \cdot 10^{-2}$	1,04877
15	93,985	6,015	$1,3044 \cdot 10^{-2}$	1,05101
16	93,985	6,015	$1,5807 \cdot 10^{-2}$	1,05342
17	93,985	6,015	0	1,03973

Partielles spezifisches Volumen des Natriummetawolframates in wäßriger NaCl-haltiger Lösung (Lösungen 11-16):

$$\bar{v}_p = 0,12750 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}.$$

Brechungsindexinkrement von Natriummetawolframat in wäßriger NaCl-haltiger Lösung gemessen gegen Lösung 17:

$$dn/dc = 0,0947 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}.$$

IIId) Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und der elektrolytischen Leitfähigkeit

Die Durchführung der kryoskopischen Messungen erfolgte mit der von K. F. Jahr, G. Wiese und G. Schuchardt [7] beschrie-

benen Apparatur nach dem Gleichgewichtsverfahren. Zur Temperaturmessung diente ein Thermistor, dessen Widerstand mit einer Wheatstoneschen Brücke ermittelt wurde. Bei höchster Empfindlichkeit können mit dieser Anordnung Temperaturdifferenzen von $\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}$ genau gemessen werden.

Die Gleichgewichtskonzentration wurde durch Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Lösungen bei $(25 \pm 0,003) \text{ }^{\circ}\text{C}$, einer Frequenz von 2 kHz sowie einer Spannung von 2 Volt ermittelt. Die Bestimmung des Widerstandes der Lösungen erfolgte mit einer Wheatstoneschen Brücke [8]. Als Elektroden der Leitfähigkeitszellen dienten grau platiniierte Pt-Bleche. Die Bestimmung der Zellkonstanten ($54,884$ bzw. $0,019599 \text{ cm}^{-1}$) erfolgte in der üblichen Weise [9] mit 0,1 und 0,01 D KCl-Lösung.

III. Ladungszahl und Polymerisationsgrad des Metawolframat- ions in wäßriger NaCl-haltiger Lösung nach Untersuchun- gen des Sedimentations-Diffusionsgleichgewichtes

IIIa) Einführung

Die Theorie des Sedimentations-Diffusionsgleichgewichtes gelöster Elektrolyte ist auch gegenwärtig noch wenig befriedigend [10]. Wie K. O. Pedersen [1] gezeigt hat, benötigt man zur Molmassebestimmung eines gelösten Elektrolyten die Kenntnis seiner effektiven Ladungszahl. Da diese aber im allgemeinen unbekannt ist, muß man versuchen, den Ladungseffekt durch Hinzufügen eines Fremdsalzes zu verringern. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Fremdelektrolyt verhältnismäßig wenig sedimentiert, seine Molmasse also gegenüber der des Polymer-elektrolyten sehr klein ist. Dieses Verfahren kann jedoch nur als erste Näherung zur Molmassebestimmung dienen. Selbst bei verschwindend kleiner Polymerkonzentration wird nach O. Lamm [11] eine zu kleine, von der Ladungszahl des Polymerions abhängige Molmasse gefunden. Nach dieser Theorie kann, falls die Molmasse des Polymeren bekannt ist, die Ladungszahl des

Polymerions ermittelt werden. Dazu müssen jedoch sehr sorgfältige Meßergebnisse vorliegen, die es gestatten, den Wert der scheinbaren Molmasse für die Polymerkonzentration Null zu extrapolieren. Obwohl die Beziehung zwischen scheinbarer und wahrer Molmasse sowie Ladungszahl schon 1944 von O. Lamm angegeben wurde, ist sie noch nicht zur Bestimmung der Ladungszahl von Elektrolytionen in ternären Systemen herangezogen worden.

Ein recht kompliziertes, häufig angewandtes Verfahren zur gleichzeitigen Ermittlung der Ladungszahl und des Polymerisationsgrades, also der Molmasse, wurde von J. S. Johnson, K. A. Kraus und G. Scatchard [12, 13] entwickelt. Auch hier muß zu der Lösung des Polymerelektrolyten ein Fremdelektrolyt, der mit ihm ein gemeinsames Ion hat, hinzugefügt werden. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte für die Ladungszahl streuen nach Literaturangaben [14, 15] sehr stark.

Im ersten Kapitel der vorliegenden Arbeit wird die Abhängigkeit der scheinbaren Molmasse von Natriummetawolframat in wäßriger NaCl-haltiger Lösung von der $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ -Anfangskonzentration bestimmt und mit Hilfe der von O. Lamm angegebenen Beziehung die Ladungszahl des Polymerions ermittelt. Diesem Wert wird der nach dem Verfahren von J. S. Johnson et al. [12, 13] erhaltene gegenübergestellt.

IIIb) Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molmasse und Berechnung der Ladungszahl mit Hilfe der Beziehung von O. Lamm

Die Gleichgewichtsverteilung eines gelösten Polymerelektrolyten PX_z in einem Zentrifugalfeld wird bei Anwesenheit eines Fremdelektrolyten BX , wenn man die Aktivitätskoeffizienten als konstant ansieht, durch die Gleichungen [12]

$$d \ln c_P c_X^z = \frac{M_{PX} (1 - \bar{v}_{PX} g) \omega^2}{2 RT} d(r^2) = A_{PX} d(r^2) \quad (1)$$

$$d \ln c_B c_X = \frac{M_{BX} (1 - \bar{v}_{BX} g) \omega^2}{2 RT} d(r^2) = A_{BX} d(r^2) \quad (2)$$

$$z c_P + c_B = c_X \quad (3)$$

beschrieben.

Dabei bedeutet:

c_i	die Konzentration,
M_i	die Molmasse,
$\bar{v}_i$	das partielle spezifische Volumen,
g	die Dichte der Lösung,
ω	die Winkelgeschwindigkeit,
R	die allgemeine Gaskonstante,
T	die absolute Temperatur und
r	den vom Drehmittelpunkt aus gemessenen Radius.

Aus (1), (2) und (3) folgt, wenn die Polymerkomponente monodispers gelöst vorliegt und wenn die Konzentrationsabhängigkeiten der partiellen spezifischen Volumina, der Dichte sowie die der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigbar klein sind:

$$c_X^{z+1} - (c_B c_X)_m c_X^{z-1} \exp[A_{BX}(r^2 - r_m^2)] - z(c_P c_X^z)_m \exp[A_{PX}(r^2 - r_m^2)] = 0 \quad (4)$$

Der Index m bezeichnet Werte am Meniskus. Mit Hilfe dieser Beziehung kann unter zusätzlicher Verwendung der Gleichungen (1) und (2) die Verteilung in einem idealisierten 3-Komponentensystem numerisch berechnet werden. Für den Fall unendlich kleiner Polymerkonzentration ($c_X = c_B$) liefert die Lösung der

Gleichungen (1), (2) und (3), wieder unter Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit von g , $\bar{v}$ sowie der Aktivitätskoeffizienten, die zuerst von O. Lamm [11] aufgestellte Beziehung:

$$d \ln \frac{1}{r} \frac{dc_P}{dr} = (A_{PX_Z} - \frac{z}{2} A_{BX}) d(r^2). \quad (5)$$

In einer groben, zur Molmasseabschätzung aber vielfach doch ausreichenden Näherung [16], erhält man aus (1) für

$M_{PX_Z} \gg M_{BX}$, wenn $z \ln c_X$ vernachlässigbar klein wird:

$$d \ln \frac{1}{r} \frac{dc_P}{dr} = A_{PX_Z} d(r^2). \quad (6)$$

Bei Schlierenmessungen werden die Konzentrationsverteilungen indirekt durch Messung der Brechungsindexgradienten als Funktion des Radius erhalten. Verwendet man eine Doppelsektorzelle, so liefert die Schlierenoptik ein Diagramm, das den Verlauf der Brechungsindexgradienten von Lösung (Polymer-, Fremdelektrolyt und Wasser) und "Lösungsmittel" (Fremdelektrolyt und Wasser) wiedergibt. Die Differenz der Größe dn/dr von Lösung (Index ter) und "Lösungsmittel" (Index bin) wird in erster Näherung als proportionales Maß von dc/dr der Polymerkomponente angenommen:

$$\frac{dn^*}{dr} = \left(\frac{dn}{dr}\right)_{ter} - \left(\frac{dn}{dr}\right)_{bin} \approx \frac{dn}{dc_{PX_Z}} \frac{dc_{PX_Z}}{dr}. \quad (7)$$

Da jedoch die Konzentrationsverteilung des Fremdelektrolyten durch den Polymerelektrolyten beeinflusst wird, muß (7) durch

$$\frac{dn^*}{dr} = \frac{dn}{dc_{PX_Z}} \frac{dc_{PX_Z}}{dr} + \frac{dn}{dc_{BX}} \left(\frac{dc_{BX}}{dr}\right)_{ter} - \frac{dn}{dc_{BX}} \left(\frac{dc_{BX}}{dr}\right)_{bin} \quad (8)$$

ersetzt werden. Die Fehler, die bei der Molmassebestimmung durch die Verwendung der Näherung (7) sowie der Gleichung (6) auftreten, sind jedoch, wie durch die nachfolgend beschriebenen numerischen Rechnungen gezeigt werden konnte, sehr gering. Ganz analoge Überlegungen gelten für Interferenzmessungen [17].

Die unter Verwendung der Gleichungen (6) und (7) definierte scheinbare Molmasse der Polymerkomponente

$$M_{app} = \frac{2 RT}{(1 - \bar{v}_{PX} g) \omega^2} \frac{d \ln \frac{1}{r} \frac{dn}{dr}}{d(r^2)} \quad (9)$$

ist von der Anfangskonzentration des Polymerelektrolyten c_0 , also der Konzentration vor Beginn der Sedimentation, abhängig. Für die hier interessierenden ternären Elektrolytlösungen liegen bisher jedoch weder experimentelle noch theoretische Untersuchungen über die Art der Abhängigkeit beider Größen vor. Lediglich der Grenzwert der scheinbaren Molmasse des Polymerelektrolyten für unendlich kleine Polymerkonzentration $(M_{app})_0$ kann aus (5) und (9) ermittelt werden:

$$\lim_{c_{PX_Z} \rightarrow 0} M_{app} \equiv (M_{app})_0 = M_{PX_Z} \left[1 - \frac{z}{2} \frac{M_{BY}(1 - \bar{v}_{BY} g)}{M_{PX_Z}(1 - \bar{v}_{PX_Z} g)} \right] \quad (10)$$

Wird die Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aktivitätskoeffizienten f nicht vernachlässigt, so muß (10), wie J. W. Williams und Mitarbeiter [18] zeigen konnten, durch

$$\lim_{c_{PX_Z} \rightarrow 0} M_{app} \equiv (M_{app})_0 = M_{PX_Z} \left[1 + f \frac{M_{PX}(1 - \bar{v}_{BY} g)}{M_{PX_Z}(1 - \bar{v}_{PX_Z} g)} \right] \quad (11)$$

ersetzt werden. Dabei ist

$$\Gamma = - \frac{z + c_{Bx}(z+1) \left(\frac{\partial \ln f_{Bx}}{\partial c_{Bx}} \right)_{Px_2}}{2 \left[1 + c_{Bx} \left(\frac{\partial \ln f_{Bx}}{\partial c_{Bx}} \right)_{Px_2} \right]} \quad (12)$$

Anders liegen die Verhältnisse bei binären Nichtelektrolyt-lösungen. Hier gilt nach Wales, Adler und Van Holde [13] näherungsweise:

$$1/M_{app} = 1/M_1 + B \cdot c_0;$$

dabei ist M_1 die (wahre) Molmasse des Gelösten und B eine die Nichtidealität der Lösung beschreibende Konstante.

Im folgenden Abschnitt soll die Abhängigkeit der scheinbaren Molmasse des Natriummetawolframates in wäßriger NaCl-haltiger Lösung von der $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Anfangskonzentration untersucht werden. Aus dem Grenzwert der scheinbaren Molmasse für unendlich kleine Polymerkonzentration (10) soll die Ladungszahl des Metawolframations in dieser Lösung ermittelt werden.

Die experimentellen Bedingungen und die Meßergebnisse der bei 25 °C an sechs verschiedenen wäßrigen NaCl-haltigen $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Lösungen durchgeführten Untersuchungen des Sedimentations-Diffusionsgleichgewichtes sind in Tabelle IV zusammengestellt. Die in dieser Tabelle angeführten M_{app} -Werte wurden durch Mittelung der Ergebnisse von zwölf verschiedenen Auswertungen erhalten. Sowohl bei den Schlieren- als auch bei den Interferenzmessungen wurde M_{app} aus der Steigung $d \ln \frac{1}{r} \frac{dn^*}{dr} / d(r^2)$ nach (9) unter Verwendung der Näherung (7) ermittelt.

Trägt man $1/M_{app}$ oder M_{app} gegen die Anfangskonzentration c_0 , also die $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Konzentration vor Beginn der Sedimentation, auf (Abb. 1 und 2a), so zeigt sich in beiden Fällen

Tabelle IV
Experimentelle Bedingungen

Lösungsmittelzusammen- setzung	$\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ -Anfangs- konzentration, c_0	Frequenz	optisches System a)	Dichte	M_{app}
H_2O , Gew.-% NaCl, Gew.-%	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	min^{-1}		$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
93,985	6,015	21740	S	1,05342	2751,9
93,985	6,015	21740	S	1,05101	2766,1
93,985	6,015	21740	S	1,04877	2787,1
93,985	6,015	21740	S	1,04645	2801,1
93,985	6,015	21740	S	1,04421	2818,0
93,985	6,015	21740	I	1,04158	2840,8

a) S = Schlierenoptik
I = Interferenzoptik

eine lineare Abhängigkeit der Größen von c_0 :

$$1/M_{\text{app}} = 1/(M_{\text{app}})_0 + B \cdot c_0$$

bzw., da das Produkt $(M_{\text{app}})_0 \cdot B \cdot c_0 \ll 1$ ist,

$$M_{\text{app}} \simeq (M_{\text{app}})_0 (1 - (M_{\text{app}})_0 \cdot B \cdot c_0) = (M_{\text{app}})_0 - A c_0.$$

Diese Abhängigkeit der Größen $1/M_{\text{app}}$ bzw. M_{app} von c_0 gestattet es also, den Wert der scheinbaren Molmasse in zuverlässiger Weise für die Anfangskonzentration Null des $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ zu extrapolieren und so bei Gültigkeit von (10) die Ladungszahl des Polymeranions zu bestimmen.

Aus dem Ordinatenabschnitt der Geraden $1/M_{\text{app}} = f(c_0)$ wird die Ladungszahl z des Metawolframations zu

$$z = - (6,08 \pm 0,08)$$

berechnet. Dabei ist zu bemerken, daß der Fehler des Ordinatenabschnittes lediglich $\pm 0,06\%$ beträgt. Die Messungen müssen also mit größt möglicher Sorgfalt durchgeführt werden, um verlässliche z -Werte zu erhalten. Der durch Extrapolation der Geraden $M_{\text{app}} = f(c_0)$ erhaltene $(M_{\text{app}})_0$ -Wert liefert praktisch die gleiche Ladungszahl für das Metawolframation. Auch in reinem Wasser als Lösungsmittel liegt das Metawolframation, wie die an späterer Stelle beschriebenen kryoskopischen Versuche zeigen, als sechsfach geladenes Teilchen vor. Die Dissoziation des $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ wird also bei sehr kleinen Metawolframatkonzentrationen durch den Fremdelektrolytzusatz offensichtlich nicht beeinflusst. Durch Vergleich von Gleichung (10) mit (11) folgt für den mittleren Aktivitätskoeffizienten von $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ $(f_{\pm})_W$, daß er im Falle verschwindender Metawolframatkonzentration c_W Eins und von der NaCl-Konzentration unabhängig wird:

$$\lim_{c_W \rightarrow 0} \frac{\ln(f_{\pm})_W}{c_{\text{NaCl}}} = 0; \quad \lim_{c_W \rightarrow 0} \ln(f_{\pm})_W = 0.$$

Nach diesen Ergebnissen ist die Harned'sche Regel bei diesem Elektrolytpaar für Natriummetawolframat nicht anwendbar.

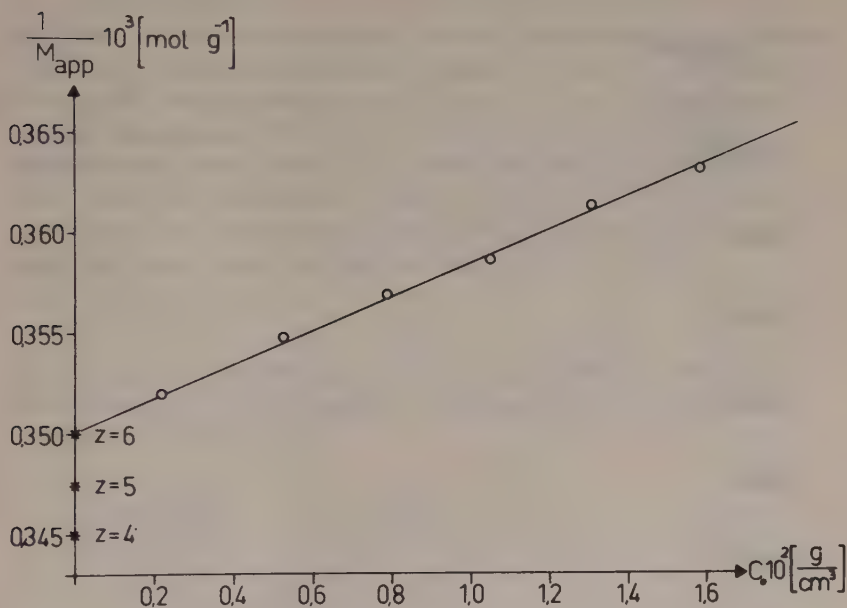


Abb. 1

$1/M_{app}$ als Funktion der $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ -Anfangskonzentration; Ausgleichsgerade und Meßwerte.

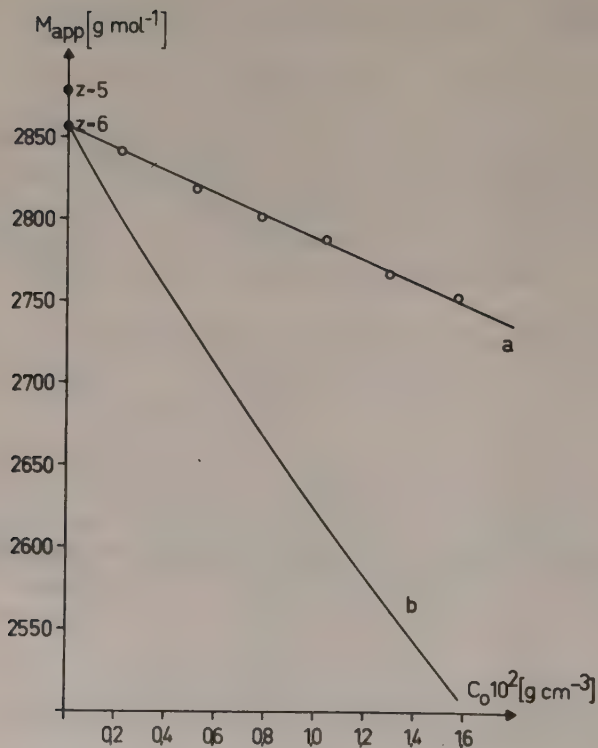


Abb. 2

M_{app} als Funktion der $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Anfangskonzentration:
a) Ausgleichsgerade und Meßwerte,
b) theoretische Kurve für $|z| = 6,00$ unter der Annahme konstanter Aktivitätskoeffizienten.

IIIc) Polymerisationsgrad und Ladungszahl nach der Methode von Johnson, Kraus und Scatchard

Mit dieser Methode [12] können gleichzeitig Polymerisationsgrad und effektive Ladungszahl eines gelösten Polymerelektrolyten PX_z bestimmt werden. Bedingung ist jedoch die Anwesenheit eines Fremdelektrolyten BX , der mit der Polymerkomponente ein gemeinsames Ion hat. Bei diesem Verfahren werden die Komponenten umdefiniert [19]. Anstelle des Polymeren PX_z wird eine neue Komponente 2 als $PX_{z/2}B_{-z/2}$ ($\equiv PX_z - \frac{z}{2} BX$) definiert. Der Fremdelektrolyt, nun als Komponente 3 bezeichnet, hat jetzt eine andere Konzentration als BX ($c_3 = c_B + \frac{z}{2} c_{PX_z}$).

Die in der Tabelle IV aufgeführten Meßergebnisse werden unter Verwendung der folgenden Gleichungen für ein 3-Komponentensystem ausgewertet:

$$\frac{d \ln \left(\frac{1}{r} \frac{dn^*}{dr} \right)}{d(r^2)} \approx \frac{d \ln \frac{1}{r} \frac{dc'_2}{dr}}{d(r^2)} \equiv S_e,$$

$$S \equiv \frac{d \ln c'_2}{d(r^2)},$$

$$S - S_e = \frac{\frac{z'^2 \cdot c'_2}{2c_3} (S - \sigma)^2}{A' + \frac{z'^2 \cdot c'_2}{2c_3} \sigma},$$

$$\sigma \equiv \frac{d \ln c_3}{d(r^2)} \approx \frac{M_{BX}(1 - \bar{v}_{BX} g) \omega^2}{4 RT},$$

$$A' \equiv \frac{M'_2(1 - \bar{v}_2 g) \omega^2}{2 RT},$$

$$N_{z'} = \frac{S}{A' - \frac{z'^2 \cdot c_2}{2 c_3} (S - 5)}$$

Hierbei bedeuten:

- c_2 Die Konzentration der Monomereinheit des zu untersuchenden Polymerelektrolyten,
- z' die Ladungszahl der Monomereinheit,
- M_2 die Molmasse der Monomereinheit des undefinierten Polymeren,
- c_3 die Konzentration der l. c. definierten Fremdelektrolyt-Komponente und
- $N_{z'}$ den Polymerisationsgrad (die Anzahl der sich für ein bestimmtes z' errechnenden Monomeren-Einheiten, die sich zu dem Polymeren assoziieren).

Da z' unbekannt ist, rechnet man für einen Versuch für eine Reihe von z' -Werten $N_{z'}$ aus und variiert dann die Versuchsbedingungen durch Änderung von c_0 . So erhält man eine Schar von $N_{z'}(z')$ -Kurven, die sich in einem Punkt schneiden müssen, wenn die Voraussetzungen der Gültigkeit der ausgeführten Gleichungen hinreichend erfüllt sind:

Diese Voraussetzungen sind:

- 1.) Das Polymere ist monodispers,
- 2.) die Ladungszahl des Polymeren ist im untersuchten Konzentrationsbereich konstant,
- 3.) die Dichte der Lösung, die partiellen spezifischen Volumina und die Aktivitätskoeffizienten sind konzentrationsunabhängig.

Abbildung 3 zeigt die als Funktion von $|z'|$ berechneten $N_{z'}$ -Werte mit der $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ -Anfangskonzentration als Parameter. Die Berechnungen wurden mit den in der Tabelle IV aufgeführten Werten unter Verwendung von $\frac{\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]}{12}$ als Monomereinheit durchgeführt. Die $N_{z'}(z')$ -Kurven schneiden sich im $N_{z'}$ - bzw. $|z'|$ -Bereich 11,60-11,84 bzw. 0,21-0,265.

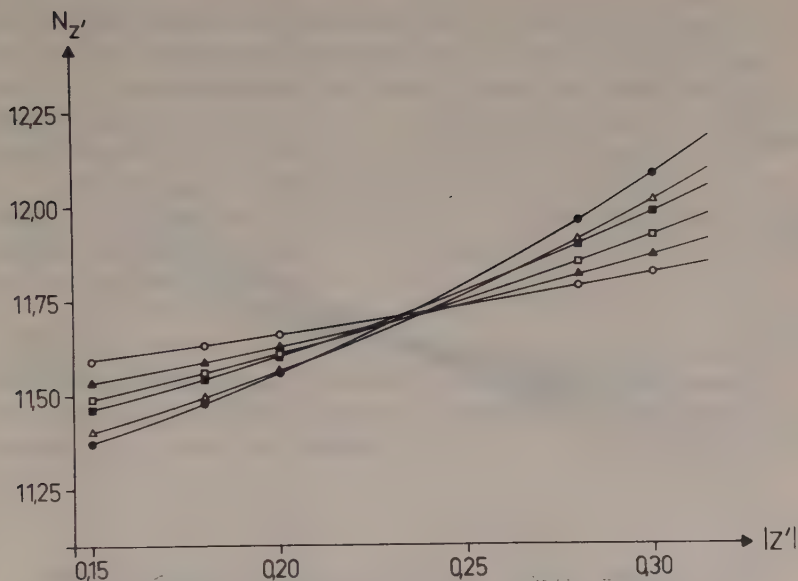


Abb. 3

Darstellung von N_z' als Funktion von $|z'|$ mit der Natriummetawolframat-Anfangskonzentration als Parameter:

○ $2,176 \cdot 10^{-3}$, ▲ $5,233 \cdot 10^{-3}$, □ $7,859 \cdot 10^{-3}$, ■ $1,047 \cdot 10^{-2}$,
△ $1,304 \cdot 10^{-2}$ und ● $1,581 \cdot 10^{-2}$ g.cm⁻³.

Zur Berechnung der Kurven wurden die experimentellen $1/M_{app}$ -Werte herangezogen.

Der mittlere Polymerisationsgrad des Natriummetawolframats stimmt also bis auf 3% mit dem wahren Wert überein. Für den Betrag der Ladungszahl des Metawolframations wird nach dieser Methode ein mittlerer Wert von 2,85 erhalten.

Abbildung 4 zeigt ebenfalls mit der $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Anfangskonzentration als Parameter berechnete $N_z' = f(z')$ -Kurven. Jedoch wurden zur S_e -Berechnung nicht die experimentellen $1/M_{app}$ -Werte, sondern die unter Verwendung der Gleichung

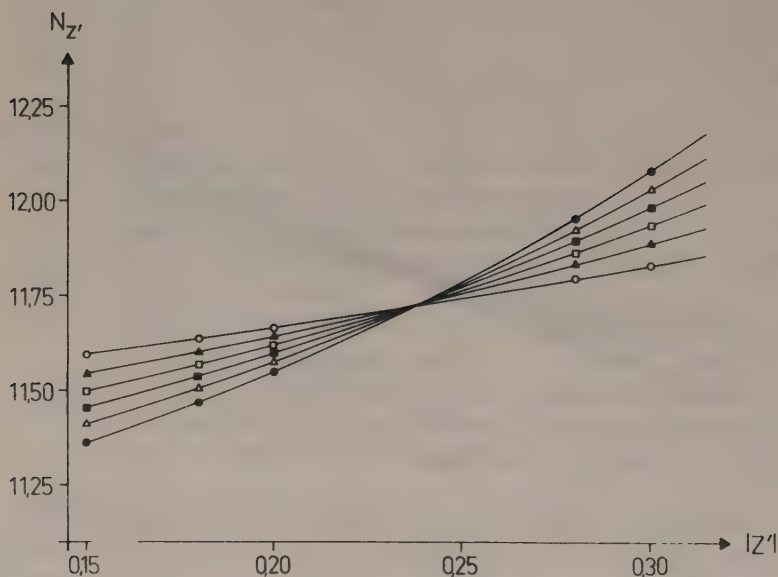


Abb. 4

Darstellung von $N_{z'}$ als Funktion von $|z'|$ mit der Natriummetawolframat-Anfangskonzentration als Parameter: Die Symbole haben dieselbe Bedeutung wie in Abb. 3. Zur Berechnung der Kurven wurden die ausgeglichenen $1/M_{app}$ -Werte herangezogen.

$$1/M_{app} = 1/(M_{app})_0 + Bc_0 = 0,854363 \cdot 10^{-3} \frac{c_0}{g \cdot cm^{-3}} + 0,350112 \cdot 10^{-3}$$

ausgeglichenen Zahlenwerte herangezogen.

Überraschenderweise zeigt sich jetzt nicht eine erwartete Konzentrationsabhängigkeit der Schnittpunkte der $N_{z'}(z')$ -Kurven. Vielmehr wird ein Diagramm erhalten, in welchem sich alle $N_{z'}(z')$ -Kurven in einem Punkt schneiden. Die Koordinaten dieses Punktes sind: $N_{z'} = 11,73$ und $|z| = 2,85$ ($|z'| = 0,2375$). Die Gerade $1/M_{app} = 1/(M_{app})_0 + Bc_0$ ist offensichtlich der

geometrische Ort aller $1/M_{\text{app}}$ -Werte, die bei dem Verfahren von Johnson, Kraus und Scatchard den $|z|$ -Wert 2,85 ergeben. Infolge der Konzentrationsverteilung in der Ultrazentrifuge muß also die Ladungszahl des Metawolframations nach den Voraussetzungen dieses Verfahrens im Bereich der $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ -Konzentration c_w $2 \cdot 10^{-4} \leq c_w / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \leq 5 \cdot 10^{-2}$ konstant sein; bei Berechtigung der linearen Extrapolation der Geraden $1/M_{\text{app}} = f(c_o)$ sogar bis $c_w = 0$. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem im vorherigen Abschnitt für $c_o = 0$ bestimmten $|z|$ -Wert von 6.

Im nächsten Abschnitt wird durch numerische Rückrechnung der Versuchsergebnisse gezeigt werden, daß dem nach dem Verfahren von Johnson, Kraus und Scatchard bestimmten $|z|$ -Wert keine physikalische Realität zukommt.

IIIId) Numerische Rückrechnung der Versuchsergebnisse

Die Abhängigkeit der Größen $1/M_{\text{app}}$ bzw. M_{app} von c_o konnte nicht explizit ermittelt werden. Aus diesem Grunde wurden für das System $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ unter denselben Bedingungen wie bei den Experimenten und der Annahme idealen Verhaltens, numerische Rückrechnungen der Versuchsergebnisse für $|z| = 6$, $|z| = 2,85$, $|z| = 5$, $|z| = 4$ und $|z| = 0$ durchgeführt.

Im einzelnen wurde dabei folgendermaßen vorgegangen:

Mit der Bedingung $\int_{r_m}^{r_b} c_i \cdot d(r^2) = \int_{r_m}^{r_b} c_{oi} \cdot d(r^2) = c_{oi}(r_b^2 - r_m^2)$ erfolgte eine simultane Lösung der Gleichungen (4), (2) und (1). Dabei sind r_b und r_m die vom Drehmittelpunkt aus gemessenen Radien des Bodens bzw. des Meniskus. Aus den so erhaltenen dc_{PX_Z}/dr -, $(dc_{\text{BX}}/dr)_{\text{ter}}$ - und $(dc_{\text{BX}}/dr)_{\text{bin}}$ -Werten wurde unter Verwendung von (8) die Größe $\lg \frac{1}{r} \frac{dn^*}{dr}$ als Funktion von r^2 für die experimentellen c_o -Werte berechnet. Die Auftragung $\lg \frac{1}{r} \frac{dn^*}{dr} = f(r^2)$ lieferte im Gegensatz zum

Experiment, wie schon Johnson, Kraus und Scatchard [4] zeigten, schwach nach unten konkave Kurven. Da diese Krümmung auch bei großen c_0 -Werten gering war, wurde aus dem Durchschnittswert der Steigung dieser Kurven M_{app} nach (9) ermittelt.

Verwendet man bei dieser Rückrechnung die Näherung (7) anstelle von (8), so erhält man nur geringfügig abweichende M_{app} -Werte. So betragen diese Abweichungen bei den verschiedenen c_0 - und $|z_1|$ -Werten in keinem Falle mehr als 0,1%. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als $(dn_{BX}/dr)_{ter}$ durch die Anwesenheit des Polymerelektrolyten einen völlig anderen Verlauf als $(dn_{BX}/dr)_{bin}$ aufweist. Diese Beeinflussung ist teilweise sogar so stark, daß $(dn_{BX}/dr)_{ter}$ ein negatives Vorzeichen hat.

In den Abbildungen 2b und 5 sind nun als Ergebnis dieser Rückrechnungen M_{app} für $|z_1| = 6$ sowie $1/M_{app}$ für $|z_1| = 6; 5; 4; 2,85$ und $|z_1| = 0$ in Abhängigkeit von der $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Anfangskonzentration c_0 dargestellt. Im Gegensatz zu der schwach gekrümmten Kurve $M_{app} = f(c_0)$ ist die Funktion $1/M_{app} = f(c_0)$ bei allen $|z_1|$ -Werten linear. Interessanterweise liegt die für $|z_1| = 2,85$ berechnete Gerade $1/M_{app} = f(c_0)$ praktisch zur Meßkurve parallel verschoben, schneidet aber die Ordinate bei dem für $|z_1| = 2,85$ nach (10) geforderten Wert. Vergleicht man die experimentelle Gerade mit der für $|z_1| = 6$ berechneten, so fällt auf, daß beide Kurven einen gemeinsamen $|z_1| = 6$ entsprechenden $1/(M_{app})_0$ -Wert haben, daß aber die theoretische Kurve wesentlich steiler verläuft (Abb. 5). Diese Abweichung kann nur durch das nicht ideale Verhalten der Lösung erklärt werden.

Alle für eine Ladungszahl $|z_1| > 2,85$ berechneten Geraden $1/M_{app} = f(c_0)$ schneiden die Meßkurve (vergleiche Abb. 5). Diesen Schnittpunkten kann jedoch keine reale Bedeutung zukommen, da sonst bestimmten Konzentrationen bestimmte Ladungszahlen zugeschrieben werden müßten. Durch die Sedimentation verteilt sich aber beispielsweise bei dem Versuch mit dem c_0 -Wert $1,0469 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ die Konzentration

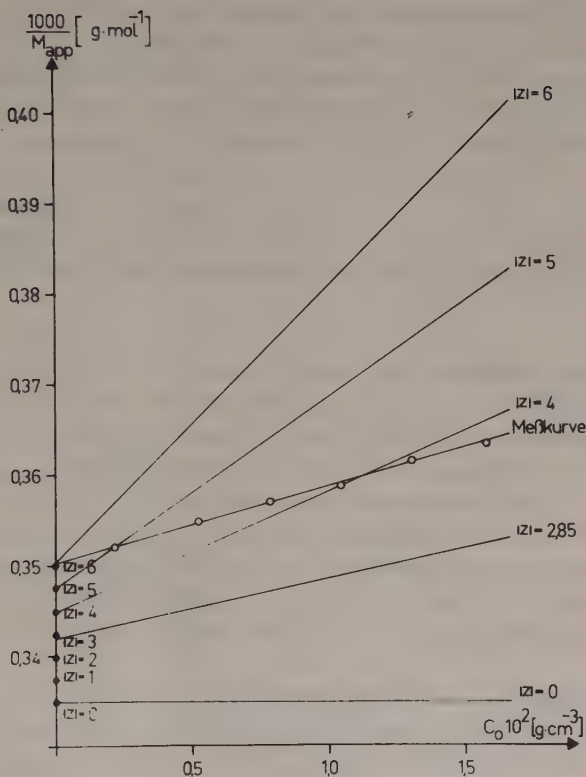


Abb. 5

$1/M_{app}$ als Funktion der $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ -Anfangskonzentration:
Theoretische Kurven für $|z| = 6; 5; 4; 2,85$ und $|z| = 0$;
zum Vergleich die Meßkurve.

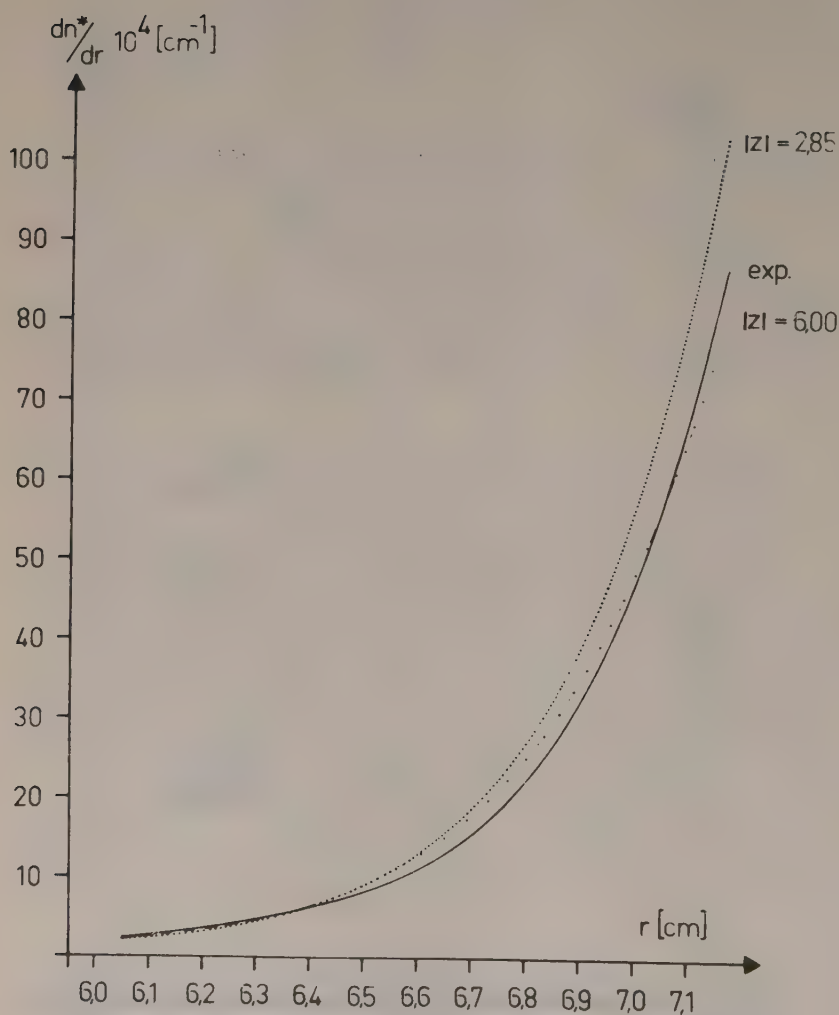


Abb. 6

Vergleich der experimentellen und der theoretischen für $|z_1| = 2,85$ und $|z_1| = 6,00$ berechneten $\frac{dn^*}{dr}$ -Werte für $c_0 = 7,859 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

zwischen $c = 4,09 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ am Boden bzw.
 $c = 0,108 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ am Meniskus. Trotzdem wurden an den Stellen, bei denen die Schnittpunkte der Meßkurve und der für $|z| > 2,85$ berechneten Geraden mit experimentellen Anfangskonzentrationen zusammenfielen, numerische Rückrechnungen der experimentellen dn^*/dr -Werte durchgeführt. Diese Rückrechnungen erfolgten unter der Annahme konstanter Aktivitätskoeffizienten und konstanter Ladungszahlen für die Experimente mit den Anfangskonzentrationen $c_0 = 2,176 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei $|z| = 5$ und $c_0 = 1,0469 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei $|z| = 4$. Erwartungsgemäß zeigte sich keine befriedigende Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Kurven.

Nach dem Verfahren von Johnson, Kraus und Scatchard wurde mit den nach der numerischen Rückrechnung für $|z| = 6$ erhaltenen theoretischen $1/M_{\text{app}}$ -Werten, wieder mit den experimentellen $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ -Anfangskonzentrationen als Parameter, N_z als Funktion von z' berechnet. Auch hier schneiden sich alle $N_z \cdot (z')$ -Kurven in einem Punkt: $N_z = 11,905$ und $|z| = 5,25$. Während also der Wert des Polymerisationsgrades bis auf 0,8 % mit dem wahren übereinstimmt, liefert die Rückrechnung eine um 12,5 % falsche und betragsmäßig zu niedrige Ladungszahl.

Daraufhin wurden die $N_z \cdot (z')$ -Kurven unter Verwendung von $1/M_{\text{app}}$ -Werten, die linear von c_0 abhängen, berechnet. Als Steigung dieser Geraden wurde die der Meßkurve und als Ordinatenabschnitt ein nach (10) $z = 0$ entsprechender Wert gewählt. Das Ergebnis der sich alle wieder in einem Punkt treffenden Schnittpunkte war $|z| = 2,75$.

Man kann somit schlußfolgern, daß bei linearer Abhängigkeit der Größe $1/M_{\text{app}}$ von c_0 das Verfahren von Johnson, Kraus und Scatchard einen einzigen Schnittpunkt ergibt, dessen Zahlenwert hauptsächlich durch den Anstieg der Geraden $1/M_{\text{app}} = 1/(M_{\text{app}})_0 + Bc_0$ bestimmt ist.

Die Rückrechnung der experimentellen dn^*/dr -Werte als Funktion des Radius erwies sich unter den Voraussetzungen des

Verfahrens von Johnson, Kraus und Scatchard (konstante Aktivitätskoeffizienten und konstante Ladungszahlen) mit der Ladungszahl $|z_1| = 2,85$ als unmöglich und ergab Fehler bis zu 35 %. Es gelang in der Regel nicht einmal, den Verlauf der experimentellen dn^*/dr -Werte durch eine beliebige andere konstante Ladungszahl befriedigend wiederzugeben. Abbildung 6 zeigt ein typisches Beispiel für den Versuch mit der Anfangskonzentration $c_0 = 7,859 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Daraus muß gefolgert werden, daß die Voraussetzungen dieses Verfahrens nicht gegeben sind und daher den nach Johnson, Kraus und Scatchard ermittelten Ladungszahlen keine physikalische Realität zukommen kann. Rückschlüsse aus der so ermittelten Ladungszahl auf Ionenassoziation, wie sie von einigen Autoren [14b, 17, 20] gezogen wurden, sind sicherlich unzulässig.

IV. Aktivitätskoeffizienten von Kalium- und Natriummetawolframat in wäßriger Lösung bei 0 und 25 °C

IVa) Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Kalium- und Natriummetawolframat durch Schlieren- und Interferenzmessungen mit der Ultrazentrifuge

1) Einführung

Der 1:4-Elektrolyt $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ scheint bisher die Substanz mit der größten Ladungszahl zu sein, für die die Gültigkeit der Debye-Hückelschen Theorie experimentell nachgewiesen werden konnte [21]. Es lag nahe, da die Alkalimetawolframate Gegenstand der Untersuchung waren, festzustellen, ob diese Theorie auch für 1:6-Elektrolyte anwendbar ist. Daher wurden die Aktivitätskoeffizienten von Kalium- und Natriummetawolframat in wäßriger Lösung durch Ultrazentrifugenmessungen ermittelt und mit den durch eine unabhängige Methode (Kryo-

skopie) erhaltenen Werten verglichen.

Ultrazentrifugmessungen sind eine in der Literatur selten angewandte Methode zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten. C. Drucker [22] benutzte diese Messungen, um für 13 einfache Salze unter Verwendung eines bei einer Konzentration bekannten Aktivitätskoeffizienten die Aktivitäten bei anderen Konzentrationen zu ermitteln. Er konnte allerdings nur Differenzen der Logarithmen der Aktivitäten $\Delta \lg a$ angeben. Auch J. S. Johnson, K. A. Kraus und T. F. Young [23] mußten noch bei ihrer Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Uranylfluorid einen bekannten Bezugswert heranziehen. Erst die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten der Silicowolframsäure durch J. S. Johnson, K. A. Kraus und G. Scatchard [21] kann als erste Absolutbestimmung von Aktivitätskoeffizienten aus Ultrazentrifugendaten angesehen werden.

2) Theoretische Grundlagen

Bei isothermer Sedimentation in einer Ultrazentrifugenzelle gilt für die auf ein Teilchen der Komponente k wirkende Kraft X_k [24]:

$$X_k = -m_k \frac{\partial \phi_k}{\partial r} - \frac{1}{N_L} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial r} \right)_T$$

Dabei ist

- ϕ_k : das Zentrifugalpotential,
- μ_k : das chemische Potential,
- N_L : die Loschmidtsche Zahl und
- m_k : die Masse eines Teilchens der Komponente k.

$$\text{Mit } \frac{\partial \phi_k}{\partial r} = -\omega^2 r \text{ und } \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial r} \right)_T = \sum_{j=1}^q \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \right)_{T, p, c_m} \left(\frac{\partial c_j}{\partial r} \right) + \bar{V}_k \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)$$

erhält man unter Verwendung von

$$\frac{\partial p}{\partial r} = g \omega^2 r \quad \text{und} \quad \bar{V}_k = M_k \cdot \bar{v}_k$$

$$\frac{X_k}{m_k} = (1 - \bar{v}_k g) \omega^2 r - \frac{1}{M_k} \sum_{j=1}^q \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \right)_{T, p, c_m} \frac{\partial c_j}{\partial r}$$

Da im thermodynamischen Gleichgewicht $X_k = 0$ ist, folgt mit

$$v = v_+ + v_- \quad \text{und} \quad a_{\pm} = v_+ v_- \cdot f_{\pm} c_{\pm}^v$$

für ein Zweikomponentensystem (gelöster Stoff Index 2):

$$\frac{M_2 (1 - \bar{v}_2 g) \omega^2 r}{v R T} = \left[\left(\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial c_2} \right)_{T, p} + \frac{1}{c_2} \right] \left(\frac{\partial c_2}{\partial r} \right) \quad (13)$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

$\bar{v}_k$	das partielle spezifische Volumen,
$\bar{V}_k$	das partielle Molvolumen,
p	den Druck,
r	den vom Drehmittelpunkt aus gemessenen Radius,
ω	die Winkelgeschwindigkeit,
g	die Dichte,
c	die Konzentration,
T	die absolute Temperatur,
M_k	die Molmasse,
a	die Aktivität,
$f_{\pm}$	den mittleren Aktivitätskoeffizienten, der im folgenden, wenn keine Verwechslungsmöglichkeit besteht, abgekürzt mit f gekennzeichnet wird, und
v, v_+ und v_-	die stöchiometrischen Faktoren.

Bei der Ableitung von Gleichung (13) wurde eine inkompressible Flüssigkeit vorausgesetzt. Die Druckabhängigkeit von $f_{\pm}$ sowie die Konzentrationsabhängigkeit des partiellen spezifischen Volumens und die der Dichte blieben unberücksichtigt. Eine Abschätzung dieser Fehlerquellen ergibt, daß, da

das Produkt $\bar{v}_2 g \approx 0,1$ ist, Druck- und Konzentrationsabhängigkeit von $\bar{v}_2$ und g nur eine unbedeutende Rolle spielen. Die nachfolgend beschriebenen Versuche zeigen ferner, daß auch die Druckabhängigkeit des mittleren Aktivitätskoeffizienten und die des Brechungsindex kleiner als die zufälligen Fehler der Auswertung ist und deshalb nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Zur Bestimmung von $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial c}$ als Funktion von c nach Gleichung (13) müssen also c und dc/dr an jeder Stelle r ermittelt werden. Bei den Schlierenmessungen erhält man dc/dr als Funktion von r direkt aus der Meßgröße, dem Brechungsindexgradienten $dn^*/dr = f(r)$, nach

$$\frac{dc}{dr} = \frac{dn^*}{dr} \frac{dc}{dn} \quad (14)$$

Die Größe $c(r)$ konnte unter Verwendung der Gleichungen

$$c_m = c_0 + \frac{1}{r_b^2 - r_m^2} \left[\int_{r_m}^{r_b} r^2 \left(\frac{dc}{dr} \right) dr - r_b^2 \int_{r_m}^{r_b} \left(\frac{dc}{dr} \right) dr \right] \quad (15)$$

und

$$c(r) = c_m + \int_{r_m}^r \left(\frac{dc}{dr} \right) dr \quad (16)$$

aus der Anfangskonzentration c_0 numerisch bestimmt werden; r_m und r_b sind die vom Drehmittelpunkt aus gemessenen Radien des Meniskus zw. des Bodens, c_m und c_b die Konzentrationen an diesen Stellen.

Bei den Interferenzmessungen wurde $c(r)$ mit Hilfe der Gleichungen

$$c_m = c_0 - \frac{r_b^2(c_b - c_m) - \int_{c_m}^{c_b} r^2 dc}{r_b^2 - r_m^2} \quad (17)$$

$$c(r) = c_m + \Delta c \quad \text{und} \quad (18)$$

$$\Delta c = \Delta n \frac{dc}{dn} \quad (19)$$

aus der Meßgröße $\Delta n = f(r)$ bestimmt. Die Ermittlung von dc/dr erfolgte durch numerische Differentiation.

3) Meßergebnisse und Diskussion

Die Aktivitätskoeffizienten von Kalium- und Natriummetawolframat in wäßriger Lösung wurden bei 25 °C durch Untersuchung des Sedimentations-Diffusionsgleichgewichtes mit der Ultrazentrifuge bestimmt. Die Messungen erfolgten beim Kalium- bzw. Natriummetawolframat im Konzentrationsbereich $5,4 \cdot 10^{-4} \leq c/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \leq 1,3 \cdot 10^{-2}$ beziehungsweise $5,5 \cdot 10^{-4} \leq c/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \leq 8,1 \cdot 10^{-3}$. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

Substanz	Anfangskonzentration c_0 , $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Frequenz min^{-1}	Optik a)
$\text{K}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	$5,700 \cdot 10^{-3}$	44 770	I
$\text{K}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	$10,007 \cdot 10^{-3}$	35 600	I
$\text{K}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	$15,045 \cdot 10^{-3}$	29 500	I
$\text{K}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	$12,351 \cdot 10^{-3}$	47 660	S
$\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	$2,263 \cdot 10^{-3}$	42 040	I
$\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	$5,731 \cdot 10^{-3}$	42 040	I
$\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	$10,830 \cdot 10^{-3}$	35 600	I
$\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	$10,830 \cdot 10^{-3}$	37 020	I
$\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	$13,759 \cdot 10^{-3}$	31 410	I

a) S = Schlierenoptik

I = Interferenzoptik

Zur Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der $\frac{\partial \ln f}{\partial c}$ - Werte aus den durch Interferenzmessungen erhaltenen $\Delta n(r)$ -Werten dienten die Gleichungen (13), (17), (18) und (19). Für die so ermittelte Größe $\frac{\partial \ln f}{\partial c} = f(c)$ wurden Ausgleichspolynome der Form

$$\frac{\partial \ln f}{\partial c} = 1/2 a_{12} c^{-1/2} + a_{22} + \frac{3}{2} a_{32} c^{1/2} + 2a_{42} c + \frac{5}{2} a_{52} c^{3/2}$$

berechnet. Der Koeffizient a_{12} ist dabei durch das Debye-Hückelsche Grenzgesetz festgelegt. Die Berechtigung dieser Maßnahme wird im folgenden diskutiert.

Auf diese Weise ergab sich für Kaliummetawolframat in System $K_6[H_2W_{12}O_{40}] - H_2O$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln f}{\partial c} = & - \frac{1}{2} \cdot 32,238 c^{-1/2} + 2,1693 \cdot 10^2 + \frac{3}{2} \cdot 8,3272 \cdot 10^2 c^{1/2} \\ & - 2 \cdot 2,6287 \cdot 10^4 c + \frac{5}{2} \cdot 1,2369 \cdot 10^5 c^{3/2} \end{aligned} \quad (20)$$

f in $l \cdot mol^{-1}$; c in $mol \cdot l^{-1}$

bzw. für Natriummetawolframat in wäßriger Lösung

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln f}{\partial c} = & - \frac{1}{2} \cdot 32,238 c^{-1/2} + 2,2473 \cdot 10^2 + \frac{3}{2} \cdot 9,8703 \cdot 10^2 c^{1/2} \\ & - 2 \cdot 3,0294 \cdot 10^4 c + \frac{5}{2} \cdot 1,4677 \cdot 10^5 c^{3/2} \end{aligned} \quad (21)$$

f in $l \cdot mol^{-1}$; c in $mol \cdot l^{-1}$

Die Interferenzmessungen erfolgten im Konzentrationsbereich $5,4 \cdot 10^{-4} \leq c / mol \cdot l^{-1} \leq 8,8 \cdot 10^{-3}$ (System $K_6[H_2W_{12}O_{40}] - H_2O$) bzw. $5,5 \cdot 10^{-4} \leq c / mol \cdot l^{-1} \leq 8,1 \cdot 10^{-3}$ (System $Na_6[H_2W_{12}O_{40}] - H_2O$) bei einer Temperatur von 25 °C.

Die Genauigkeit der $\partial \ln f / \partial c$ -Werte beträgt 1-2 %. Sowohl die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten als auch die der Dichte, des partiellen spezifischen Volumens sowie die

des Brechungsindex waren vernachlässigbar klein. Das zeigt sich daran, daß auch bei Versuchen mit verschiedener Anfangskonzentration c_0 bzw. verschiedenen Frequenzen im Überlappungsgebiet der Konzentration die $\partial \ln f / \partial c$ - Werte nur um 1-2 % unterschiedlich waren und sich keine Systematik dieser Fehler feststellen ließ.

Zur Erläuterung betrachten wir zwei Lösungen verschiedener Anfangskonzentration im Sedimentations-Diffusionsgleichgewicht. Man stellt dann an gleichen Stellen r unterschiedliche c -Werte fest. Ist Δc_0 , also der Unterschied der Anfangskonzentrationen, genügend groß, so findet man im Bereich des Meniskus der einen Ultrazentrifugenzelle und im Bereich des Bodens der anderen gleiche c -Werte, so daß bei gleichen Konzentrationen extrem unterschiedliche Drucke auftreten. Die durch diesen Druckunterschied bewirkte Änderung von $\partial \ln f / \partial c$ war jedoch kleiner als die zufälligen Fehler der Auswertung. Aus diesem Grunde konnte auf entsprechende Druckkorrekturen verzichtet werden.

Die Absolutwerte der Aktivitätskoeffizienten von Kalium- und Natriummetawolframat können aus den Polynomen (20) und (21) unmittelbar durch Integration erhalten werden, wenn man die Integrationskonstante Null setzt. Bei Gültigkeit des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes für wäßrige Lösungen dieser Elektrolyte würde die Extrapolation der Aktivitätskoeffizienten für $c \rightarrow 0$ ermöglicht. Um Absolutwerte der Aktivitätskoeffizienten angeben zu können, muß also die Gültigkeit des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes für diese Elektrolyte bewiesen werden. Zu diesem Zweck wird $\partial \ln f / \partial c$ als Funktion von $c^{-1/2}$ aufgetragen. Bei Gültigkeit des Debye-Hückelschen Gesetzes würde man bei sehr kleinen Konzentrationen, also bei großen $c^{-1/2}$ -Werten, eine lineare Abhängigkeit der beiden Größen $\partial \ln f / \partial c$ und $c^{-1/2}$ mit dem von dieser Theorie geforderten Anstieg erwarten. In Abbildung 7 und 8 sind nun die gemessenen $\partial \ln f / \partial c$ -Werte jeweils einer Auswertung von Kalium- und Natriummetawolframat gegen $c^{-1/2}$ im Bereich der kleinsten gemessenen Konzentrationen dargestellt. Ein Vergleich mit der ebenfalls eingetragenen Geraden, die den nach dem Debye-

Hückelschen Grenzgesetz berechneten Anstieg hat, beweist im Rahmen der experimentellen Genauigkeit die Gültigkeit dieses Gesetzes für wäßrige Lösungen von Kalium- und Natriummetawolframat.

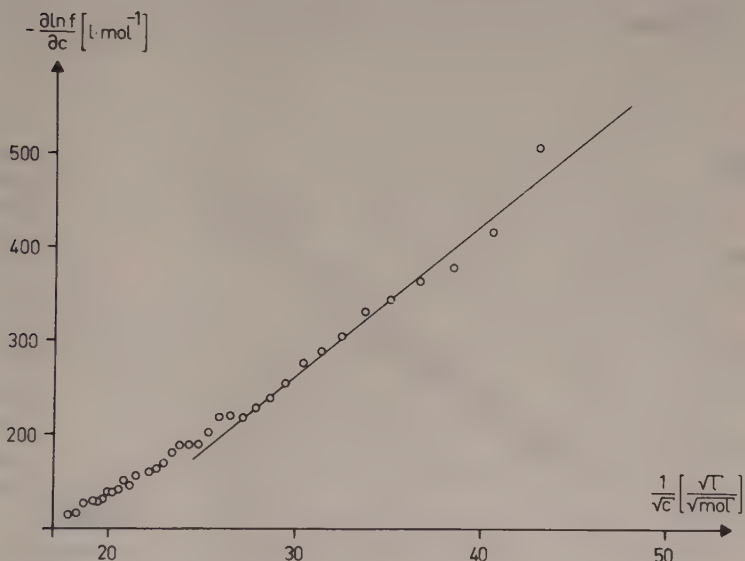


Abb. 7

Verlauf von $\frac{\partial \ln f}{\partial c}$ in Abhängigkeit von $c^{-1/2}$ beim Kaliummetawolframat mit der Grenzgeraden nach Debye-Hückel; f in l.mol^{-1} .

Von den beiden parallelen Geraden $\partial \ln f / \partial c = f(c^{-1/2})$ (vgl. Abb. 7 und 8) weist die des Kaliummetawolframates bei gleichen $c^{-1/2}$ -Werten immer einen betragsmäßig größeren $\partial \ln f / \partial c$ -Wert auf. Die Aktivitätskoeffizienten von Kalium- und Natriummetawolframat sind bei sehr kleinen c -Werten praktisch gleich groß. Bei Erhöhung der Konzentration fällt der mittlere Aktivitätskoeffizient des Kaliummetawolframates schneller

ab als der des Natriummetawolframates (vgl. Abb. 10 und Tabelle VII); ein Effekt, der mit dem größeren scheinbaren Ionenradius des Natriumions erklärt wird.

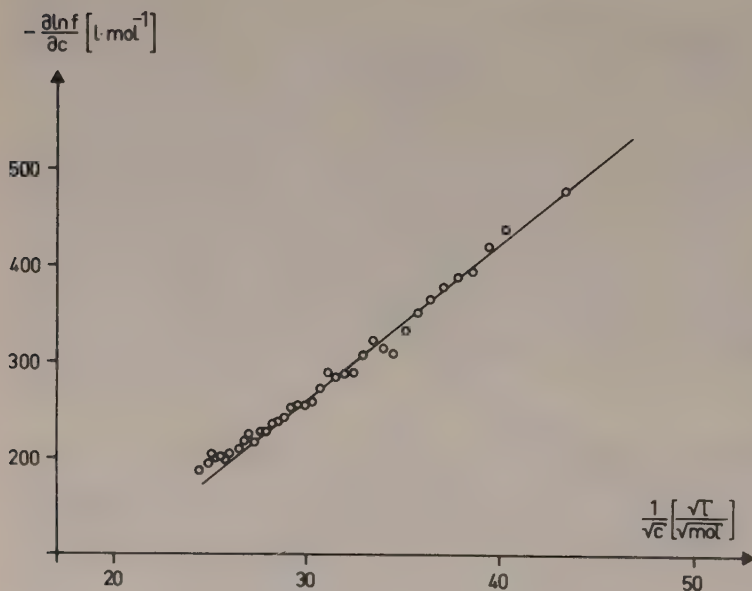


Abb. 8

Verlauf von $\frac{\partial \ln f}{\partial c}$ in Abhängigkeit von $c^{-1/2}$ beim Natriummetawolframat mit der Grenzgeraden nach Debye-Hückel; f in l.mol^{-1} .

Obwohl für Kalium- und Natriummetawolframat in wäßriger Lösung eine lineare Beziehung zwischen $\partial \ln f / \partial c$ und $c^{-1/2}$ festgestellt werden konnte, erhält man bei der Auftragung von $\ln f$ gegen $c^{1/2}$ keine Gerade. Nicht einmal bei den aus kryoskopischen Meßwerten erhaltenen mittleren Aktivitätskoeffizienten des Natriummetawolframates zeigte sich, wie aus Abbildung 9 ersichtlich ist, eine lineare Abhängigkeit von

$\ln f$ und $c^{1/2}$, obgleich diese Messungen bis zu einer Konzentration von $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ durchgeführt wurden. Die Darstellung $\partial \ln f / \partial c$ gegen $c^{-1/2}$ ist wesentlich unempfindlicher als $\ln f = f(c^{1/2})$, da bei der Differentiation des Polynoms $\ln f = a_{12}c^{1/2} + a_{22}c + \dots + a_{52}c^{5/2}$ der zweite Term seine Variable verliert. Dadurch wird bei kleinen c -Werten der Koeffizient des ersten Terms von überragender Bedeutung.

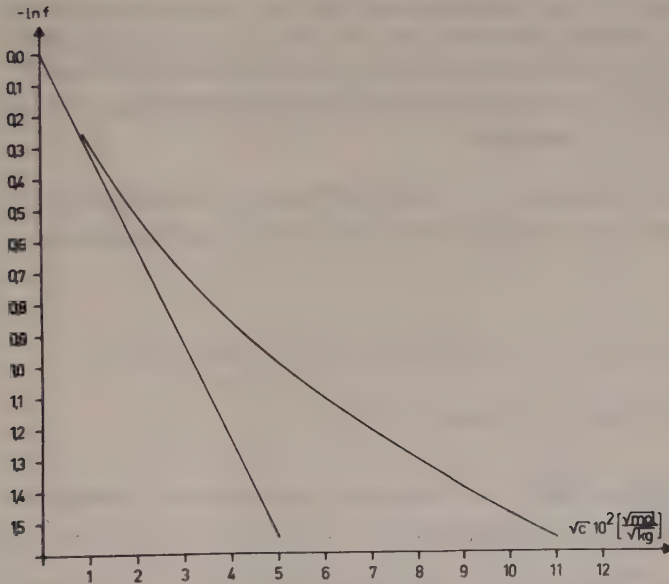


Abb. 9

Logarithmus des mittleren Aktivitätskoeffizienten von Natriummetawolframat bei 0°C als Funktion von $c^{1/2}$; f in $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

An wässrigen Kaliummetawolframatlösungen wurden im Konzentrationsbereich $0,8 \cdot 10^{-3} \leq c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \leq 1,30 \cdot 10^{-2}$ auch Schlierenmessungen durchgeführt. Zur Berechnung der $\partial \ln f / \partial c$ -Werte aus den experimentellen $dn/dr(r)$ -Werten dienten die Bezie-

hungen (13), (14), (15) und (16). Diese Messungen lieferten bei kleinen Konzentrationen sehr unzuverlässige $\partial \ln f / \partial c$ -Werte. Sie waren systematisch ihrem Betrag nach zu klein. Im Bereich höherer Konzentration ($c > 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) sind sie auf ungefähr 5% genau.

Werden die Schlierenmessungen jedoch nur im Bereich relativ großer Konzentrationen, also bei betragsmäßig kleinen $\partial \ln f / \partial c$ -Werten, zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten herangezogen, so wirken sich diese Fehler bei der nachfolgenden Integration nur noch geringfügig aus. Aus diesem Grunde wurde von diesen Messungen nur der Teil zur Berechnung der mittleren Aktivitätskoeffizienten von Kaliummetawolframat herangezogen, für den keine aus Interferenzmessungen erhaltenen Werte mehr vorlagen.

Für $0,88 \cdot 10^{-2} \leq c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \leq 1,30 \cdot 10^{-2}$ kann die Konzentrationsabhängigkeit von $\partial \ln f / \partial c$ durch das empirische Ausgleichspolynom

$$\frac{\partial \ln f}{\partial c} = -90,615 + 0,65250 \cdot 10^4 c - 0,14701 \cdot 10^6 c^2$$

$$f \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}; c \text{ in } \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

beschrieben werden. Die Integration wurde unter Verwendung des aus Interferenzmessungen an der Stelle $c = 0,88 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ erhaltenen Wertes $\ln f = -1,5648$ durchgeführt. Für das Ausgleichspolynom von $\ln f$ erhält man so:

$$\ln f = -0,98667 - 90,615 c + 0,32625 \cdot 10^4 c^2 - 4,9004 \cdot 10^4 c^3$$

$$f \text{ in } \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}; c \text{ in } \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

In Abbildung 10 ist der Verlauf des mittleren Aktivitätskoeffizienten bei 25 °C sowohl von Kalium- als auch von Natriummetawolframat dargestellt. Zum Vergleich sind die aus kryoskopischen Messungen bei 0 °C erhaltenen Werte eingezeichnet.

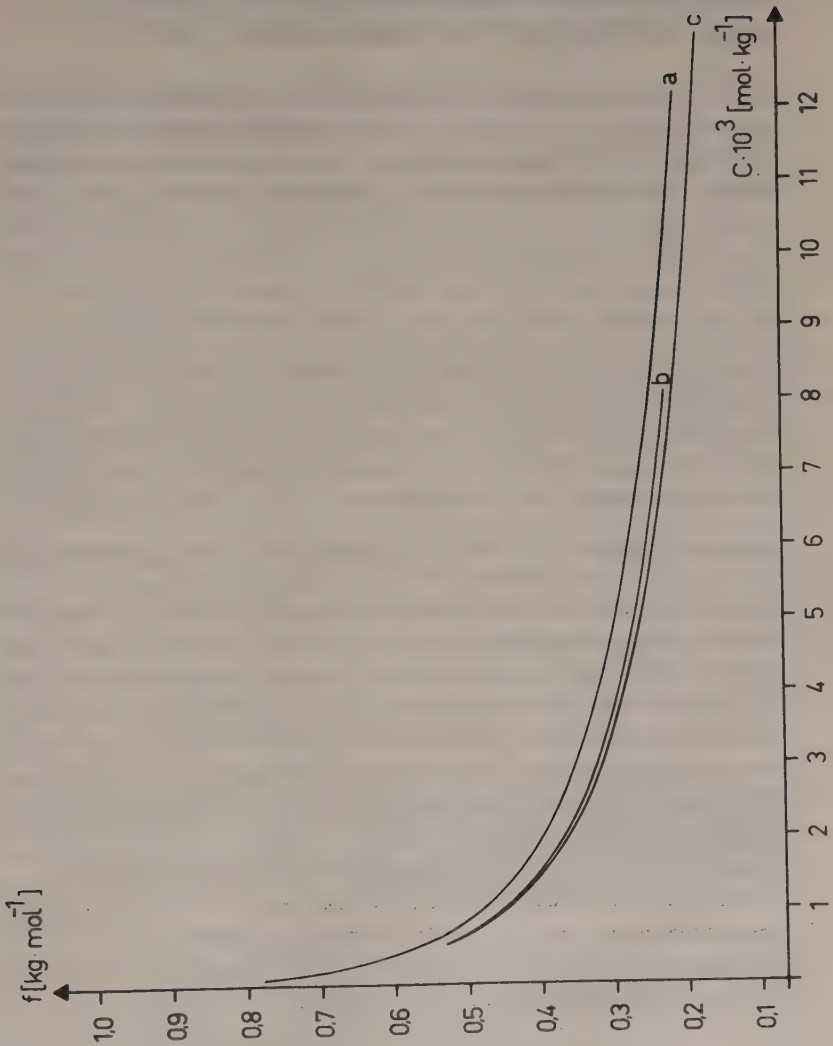


Abb. 10

Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aktivitätskoeffizienten von $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ bei 0°C (a) sowie von Natrium- (b) und Kaliummetawolframat bei 25°C ; f in $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, c in $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Die genauen Werte beider Verbindungen bei 0 und bei 25 °C können auch Tabelle VII entnommen werden.

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aktivitätskoeffizienten von Kalium- und Natriummetawolframat wurden ihre "mittleren Ionendurchmesser" berechnet. Zur Bestimmung dieser Größe diente die Debye-Hückelsche Gleichung in der Form

$$-\frac{A|z_+z_-|\sqrt{J}}{\lg f} = 1 + a \cdot B \sqrt{J}.$$

Dabei sind A und B nur von der Temperatur sowie der Dielektrizitätskonstante abhängige Konstanten, z_+ und z_- die Ladungszahlen des Kations bzw. des Anions, J die Ionenstärke und a der gesuchte "mittlere Ionendurchmesser". Man trägt also zur Bestimmung des a-Parameters die aus den Messungen ermittelte Größe $-\frac{A|z_+z_-|\sqrt{J}}{\lg f}$ gegen $\sqrt{J}$ auf. Auf diese Weise wur-

de für Kalium- bzw. Natriummetawolframat bei 25 °C ein "mittlerer Ionendurchmesser" von 4,9 bzw. 5,1 Å errechnet. Auf die gleiche Art wurde aus den durch kryoskopische Messungen bei 0 °C erhaltenen mittleren Aktivitätskoeffizienten des Natriummetawolframats ein Wert von 6,7 Å bestimmt. Die nachfolgend beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen, die an wäßrigen Natriummetawolframatlösungen bei 25 °C erfolgten, ergaben einen Anionenradius von 4,7 Å.

Diese Werte sind mit dem a-Parameter von 7,6 Å bzw. dem "effektiven hydrodynamischen Durchmesser" von 11 Å der Silicowolframsäure, die J. S. Johnson, K. A. Kraus und G. Scatchard [21] bzw. M. C. Baker, P. A. Lyons und S. J. Singer [25] ermittelten, vergleichbar.

IVb) Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Natrium-
metawolframat aus kryoskopischen Meßdaten

Die Durchführung der kryoskopischen Messungen erfolgte hauptsächlich aus zwei Gründen:

Zum einen sollten die durch Ultrazentrifugenmessungen erhaltenen Aktivitätskoeffizienten durch eine unabhängige Methode überprüft werden. Zum anderen schien es im Hinblick auf die Bestimmung der Ladungszahl des Metawolframations in wäßrigen NaCl-haltigen Lösungen mit der Ultrazentrifuge untersuchenswert, ob Natriummetawolframat auch in reinem Wasser bei sehr kleinen Konzentrationen alle sechs Natriumionen abdissoziiert. Zu diesem Zweck wurden kryoskopische Messungen an wäßrigen $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ -Lösungen nach dem Gleichgewichtsverfahren im Konzentrationsbereich $8 \cdot 10^{-5} \leq c/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \leq 1,2 \cdot 10^{-2}$ durchgeführt.

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten aus den Meßdaten erfolgte nach der Methode von H.-P. Stock [26]. Danach rechnet man für die experimentell bestimmten Werte der molaren Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T/c$ ein Ausgleichspolynom:

$$\frac{\Delta T}{c} = K + b_{12}c^{1/2} + b_{22}c + b_{32}c^{3/2} + b_{42}c^2 + b_{52}c^{5/2}.$$

Hierbei ist die Konstante $K = \nu \lambda$, $\nu = \nu_1 + \nu_2$ die Summe der stöchiometrischen Faktoren und λ die kryoskopische Konstante des Wassers. Die Koeffizienten b_{12} stehen zu den Koeffizienten des Polynoms für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten

$$\ln f = a_{12}c^{1/2} + a_{22}c + a_{32}c^{3/2} + a_{42}c^2 + a_{52}c^{5/2}$$

in folgenden Beziehungen:

$$a_{12} = \frac{3}{K} b_{12},$$

$$a_{22} = \frac{2}{K} b_{22},$$

$$a_{32} = \frac{5}{3K} b_{32},$$

$$a_{42} = \frac{3}{2K} b_{42} \text{ und}$$

$$a_{52} = \frac{7}{5K} b_{52}.$$

Der Koeffizient b_{12} ist natürlich durch die Festlegung von a_{12} durch das Debye-Hückelsche Grenzgesetz vorgegeben.

Die gemessenen Werte der molaren Gefrierpunktserniedrigung (siehe Tabelle VI) sind in Abbildung 11 dargestellt. Zum Vergleich ist die Ausgleichskurve

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{c} = & 13,020 - 134,17 c^{1/2} + 1,9515 \cdot 10^3 c - 1,2015 \cdot 10^4 c^{3/2} \\ & - 1,0994 \cdot 10^4 c^2 + 2,6126 \cdot 10^5 c^{5/2} \end{aligned} \quad (22)$$

c in $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; ΔT in grad

eingezeichnet. Wie man dieser Darstellung entnimmt, ergibt sich für $c \rightarrow 0$ der $v = 7$, also einer Ladungszahl des Polymeranions von -6, entsprechende $\Delta T/c$ -Wert von $13 \text{ grad} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Nach der Methode von H.-P. Stock ergibt sich aus Gleichung (22) folgendes Polynom für den mittleren Aktivitätskoeffizienten von Natriummetawolframat bei 0°C :

$$\begin{aligned} \ln f = & -30,915 c^{1/2} + 299,76 c - 1,5381 \cdot 10^3 c^{3/2} \\ & - 1,2666 \cdot 10^3 c^2 + 2,8092 \cdot 10^4 c^{5/2} \end{aligned}$$

f in $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; c in $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Obwohl die kryoskopischen Messungen bis zu einer Konzentration von $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ durchgeführt wurden, zeigt sich noch keine lineare Beziehung zwischen $\Delta T/c$ bzw. $\ln f$ und $c^{1/2}$. Im Gegensatz dazu liefert die graphische Darstellung von $\partial \ln f / \partial c$ gegen $c^{-1/2}$, wie auch bei den entsprechenden aus Ultrazentrifugennmessungen erhaltenen Daten, eine Gerade mit

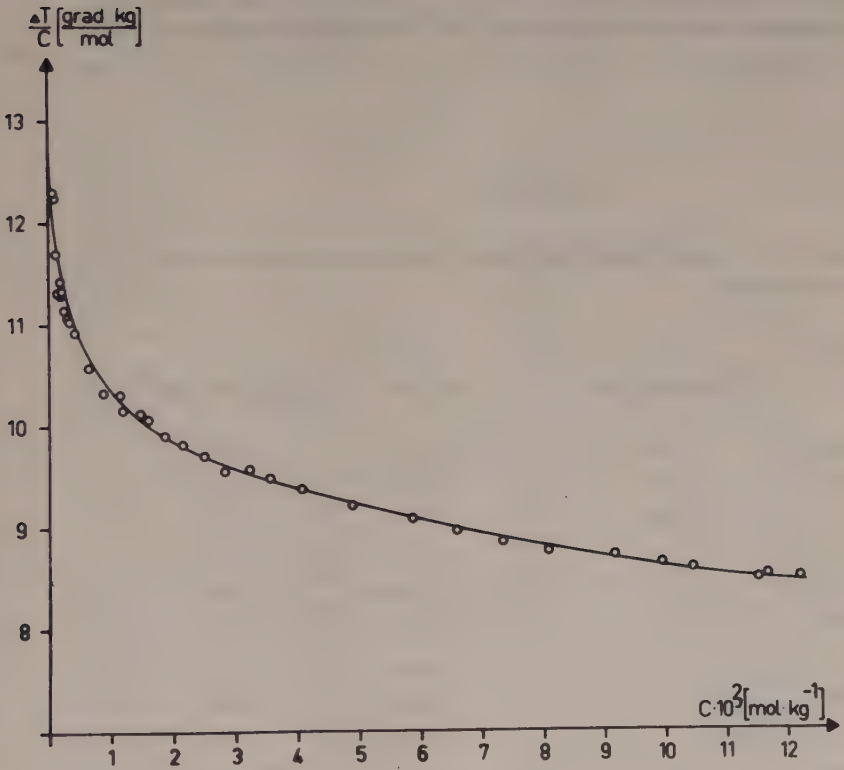


Abb. 11

Molare Gefrierpunktserniedrigung wäßriger $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ -
Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration.

dem von der Debye-Hückelschen Theorie geforderten Anstieg.

In Tabelle VII und in Abbildung 10 werden die mittleren Aktivitätskoeffizienten von $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ bei 0 °C mit den entsprechenden Werten von Kalium- und Natriummetawolframat bei 25 °C verglichen.

Tabelle VI

Molare Gefrierpunktserniedrigung wäßriger Natriummetawolframatlösungen:

$c \cdot 10^3$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\Delta T/c$ $\text{grad} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$c \cdot 10^3$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\Delta T/c$ $\text{grad} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
0,0778	12,30	2,1459	9,821
0,0992	12,24	2,4912	9,709
0,1211	11,70	2,8232	9,558
0,1436	11,31	3,2223	9,571
0,1689	11,30	3,5489	9,488
0,1888	11,43	4,0709	9,378
0,2101	11,33	4,8870	9,223
0,2439	11,14	5,8704	9,086
0,2934	11,07	6,5796	8,968
0,3379	11,03	7,3392	8,858
0,4123	10,92	8,0748	8,768
0,6444	10,59	9,1568	8,730
0,8653	10,33	9,9418	8,650
1,1479	10,31	10,453	8,602
1,1862	10,16	11,515	8,494
1,4680	10,15	11,668	8,532
1,5950	10,07	12,210	8,511
1,8629	9,913		

Tabelle VII

Mittlere praktische Aktivitätskoeffizienten in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$:

c $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{K}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ bei 25 °C	$\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ bei 0 °C	$\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ bei 25 °C
$0,8\cdot 10^{-4}$		0,776	
$0,9\cdot 10^{-4}$		0,765	
$1,0\cdot 10^{-4}$		0,755	
$2,0\cdot 10^{-4}$		0,683	
$3,0\cdot 10^{-4}$		0,635	
$4,0\cdot 10^{-4}$		0,600	
$5,0\cdot 10^{-4}$		0,572	
$6,0\cdot 10^{-4}$	0,519	0,549	0,522
$7,0\cdot 10^{-4}$	0,498	0,529	0,501
$8,0\cdot 10^{-4}$	0,480	0,512	0,483
$9,0\cdot 10^{-4}$	0,464	0,497	0,468
$1,0\cdot 10^{-3}$	0,450	0,483	0,454
$2,0\cdot 10^{-3}$	0,362	0,398	0,368
$3,0\cdot 10^{-3}$	0,315	0,352	0,323
$4,0\cdot 10^{-3}$	0,284	0,321	0,293
$5,0\cdot 10^{-3}$	0,262	0,297	0,271
$6,0\cdot 10^{-3}$	0,244	0,279	0,253
$7,0\cdot 10^{-3}$	0,229	0,263	0,230
$8,0\cdot 10^{-3}$	0,217	0,250	0,227
$9,0\cdot 10^{-3}$	0,207	0,238	
$1,0\cdot 10^{-2}$	0,198	0,228	
$1,1\cdot 10^{-2}$	0,191	0,220	
$1,2\cdot 10^{-2}$	0,184	0,212	
$1,3\cdot 10^{-2}$	0,178		

V. Elektrolytische Leitfähigkeit wäßriger Natriummetawolframatlösungen bei 25 °C

Nach der Bestätigung der Gültigkeit der Debye-Hückelschen Theorie für wäßrige Lösungen von Alkalimetawolframaten war es von besonderem Interesse festzustellen, ob das Onsager'sche Grenzgesetz für so hoch geladene Elektrolyte, wie sie die Alkalimetawolframate darstellen, gilt. Dieses Gesetz beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit Λ von Elektrolytlösungen:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \frac{(z_+ z_-) e_0^4}{3 \epsilon k T} \frac{\Lambda_0 q \kappa}{1 + \sqrt{q}} - \frac{F^2}{6 \pi \eta N_L} (|z_+| + |z_-|) \kappa$$

Dabei ist

$$\kappa = \left(\frac{8 \pi N_L e_0^2}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{J},$$

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{|z_+| + |z_-|} \frac{\Lambda_0^+ + \Lambda_0^-}{|z_+| \Lambda_0^- + |z_-| \Lambda_0^+},$$

- N_L die Loschmidtsche Zahl,
- e_0 die elektrische Elementarladung,
- z_+, z_- die Ladungszahl des Kations bzw. Anions,
- Λ_0 die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung,
- Λ_0^+, Λ_0^- die Äquivalentleitfähigkeit des Kations bzw. Anions bei unendlicher Verdünnung,
- ϵ die Dielektrizitätskonstante,
- η die Viskosität,
- F die Faradaysche Konstante und
- k die Boltzmannsche Konstante.

Die elektrolytische Leitfähigkeit wäßriger Natriummetawolframatlösungen wurde bei 25 °C bestimmt. Die Messungen erfolgten im Konzentrationsbereich $1,7 \cdot 10^{-6} \leq c/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \leq 1,2 \cdot 10^{-2}$. Als Leitfähigkeitswasser diente normales Leitungswasser, das in einer Quarzapparatur tridestilliert worden war. Um eine ständige und unregelmäßige Abnahme des zu messenden Widerstandes der Elektrolytlösung durch fortgesetzte CO_2 -Absorp-

tion zu vermeiden, wurde das Leitfähigkeitswasser (bei 25 °C) durch Einpressen von Luft mit CO₂ gesättigt. Der Fehler der Äquivalentleitfähigkeit dürfte in erster Linie durch die Unsicherheit der analytischen Konzentrationsbestimmung der Stammlösung verursacht sein und bei ca. 0,5 % liegen.

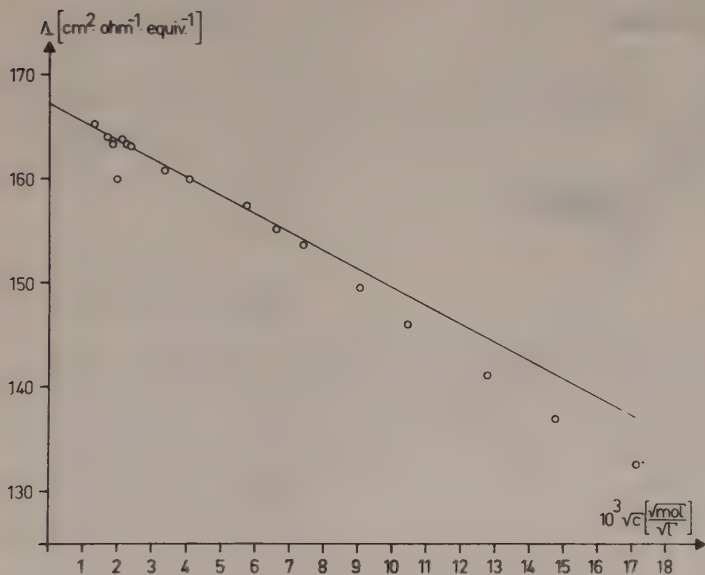


Abb. 12

Äquivalentleitfähigkeit wäßriger Na₆[H₂W₁₂O₄₀]-Lösungen bei 25 °C im Gebiet kleiner Konzentrationen in Abhängigkeit von $c^{1/2}$. Zum Vergleich ist die Onsagersche Grenzgerade eingezeichnet.

Das Ergebnis dieser Messungen ist in den Abbildungen 12 und 13 dargestellt. Bei Konzentrationen, die kleiner als $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ sind, zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von $c^{1/2}$ mit der nach der Onsager'schen Gleichung für $\Lambda_0 = 167,2 \text{ ohm}^{-1} \text{ equiv}^{-1} \text{ cm}^2$ geforderten Steigung. Bei höheren Konzentrationen als $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

treten negative Abweichungen im Sinne zu kleiner Leitfähigkeiten auf. Diese Abweichungen werden vielfach als Folge der Bildung von Ionenassoziaten aus den entgegengesetzt geladenen Ionen gedeutet.

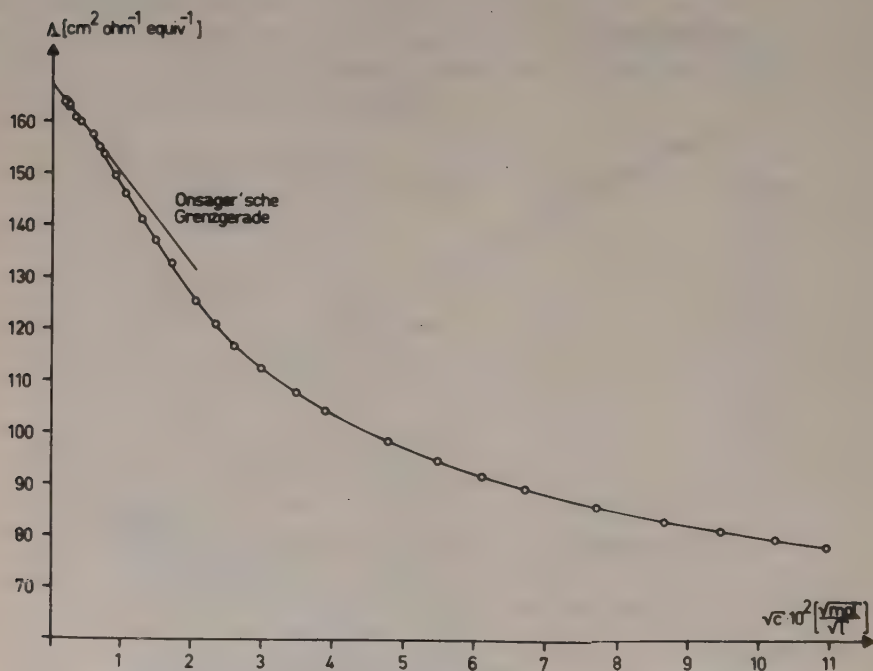


Abb. 13

Äquivalentleitfähigkeit wäßriger $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ -Lösungen bei 25 °C in Abhängigkeit von $c^{1/2}$ für den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich (vgl. Abb. 12).

Unter Anwendung des Kohlrauschschen Gesetzes der unabhängigen Ionenwanderung und des mit Hilfe der Onsagerschen Gleichung erhaltenen Wertes für die Äquivalentleitfähigkeit von Natriummetawolframat bei unendlicher Verdünnung folgt für

das Metawolframation bei 25 °C $\Lambda_o^- = 117,1 \text{ ohm}^{-1} \text{equiv}^{-1} \text{cm}^2$. Aus diesem Wert kann bei Annahme der Gültigkeit des Stokes-schen Gesetzes der (scheinbare) Ionenradius des Metawolframations mit Hilfe der Beziehung

$$r = \frac{|z_-| F^2}{6 \pi \eta N_L \Lambda_o^-}$$

errechnet werden. Auf diese Weise erhält man für das $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ -Ion bei 25 °C den Wert $r=4,7 \text{ \AA}$.

VI. Zusammenfassung

Durch Untersuchung des Sedimentations-Diffusionsgleichgewichtes mit der Ultrazentrifuge wird die Abhängigkeit der scheinbaren Molmasse M_{app} des Natriummetawolframates im ternären System $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ von der $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ -Anfangskonzentration c_o bestimmt. Sowohl experimentell als auch durch numerische Rückrechnung der Versuchsergebnisse (unter Annahme konstanter Aktivitätskoeffizienten) kann eine lineare Abhängigkeit zwischen $1/M_{\text{app}}$ und c_o ermittelt werden.

Die Bestimmung der Ladungszahl z des Metawolframations in diesem System erfolgt ebenfalls durch Analyse des Sedimentations-Diffusionsgleichgewichtes nach zwei verschiedenen Verfahren: 1. Erstmals unter Anwendung der Lammschen Grenzbeziehung durch Extrapolation der scheinbaren Molmasse des Natriummetawolframates auf die Konzentration Null und 2. nach der Methode von Johnson, Kraus und Scatchard. Die Ergebnisse sind $|z| = 6$ bzw. $|z| = 2,85$. Es wird gezeigt, daß dem nach dem Verfahren von Johnson, Kraus und Scatchard erhaltenen Wert $|z| = 2,85$ keine physikalische Realität zukommt.

Die mittleren Aktivitätskoeffizienten von Kalium- und Natriummetawolframat in wäßriger Lösung werden im Konzentrationsbereich $5,4 \cdot 10^{-4} \leq c/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \leq 1,3 \cdot 10^{-2}$ beziehungsweise $5,5 \cdot 10^{-4} \leq c/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \leq 8,1 \cdot 10^{-3}$ bei 25°C mit der Ultrazentrifuge bestimmt und mit den aus kryoskopischen Messungen im Konzentrationsbereich $8 \cdot 10^{-5} \leq c/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \leq 1,2 \cdot 10^{-2}$ bei 0°C erhaltenen Werten verglichen. Für sehr verdünnte wäßrige Lösungen von Kalium- und Natriummetawolframat kann die Gültigkeit der Debye-Hückelschen Theorie, erstmalig für 1:6-Elektrolyte, experimentell bewiesen werden.

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten werden die "mittleren Ionendurchmesser" für Kalium- und Natriummetawolframat bei 25°C bzw. von $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ bei 0°C zu $a = 4,9 \text{ \AA}$ und $a = 5,1 \text{ \AA}$ bzw. $a = 6,7 \text{ \AA}$ bestimmt.

Messungen der Leitfähigkeit wäßriger Natriummetawolframatlösungen bei 25°C ergeben einen Anionenradius von $4,7 \text{ \AA}$. Außerdem bestätigen sie für Konzentrationen $c < 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ die Gültigkeit des Onsagerschen Grenzgesetzes für wäßrige Lösungen dieser Elektrolyte. Für die Äquivalentleitfähigkeit dieses Salzes wird ein Wert von $167,2 \text{ ohm}^{-1} \text{equiv}^{-1} \text{cm}^2 \pm 0,5\%$ erhalten.

VII. Literaturverzeichnis

- [1] K. O. Pedersen, Z. physik. Chem. A 170, 41 (1934)
- [2] R. M. Rush u. J. S. Johnson,
J. Phys. Chem. 68, 2321 (1964)
- [3] W. Höltje, Dissertation, Göttingen 1966
- [4] O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltje u. E. Schwarzmann,
Z. Naturforsch. 20 b, 725 (1965)
- [5] G. Jander u. D. Mojert,
Z. anorg. allg. Chem. 175, 270 (1928)
- [6] L. Erdey, "Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse", Band II, Akadémiai Kiadó, Budapest 1964, S. 738
- [7] K. F. Jahr, G. Wiese u. G. Schuchardt,
Z. physik. Chem. NF 61, 73 (1968)
- [8] I. Pernoll, Dissertation, Berlin (FU) 1962
- [9] vgl. z. B. R. A. Robinson u. R. H. Stokes, "Elektrolyte Solutions", Butterworth, London 1965, S. 95
- [10] H. Fujita, "Mathematical Theory of Sedimentation Analysis", Academic Press, New York, London 1962, S. 290
- [11] O. Lamm, Arkiv Kemi, Mineral., Geol.,
17 A, Nr. 25, 1 (1944)
- [12] J. S. Johnson, K. A. Kraus u. G. Scatchard,
J. Phys. Chem. 58, 1034 (1954)
- [13] J. S. Johnson, K. A. Kraus u. R. W. Holmberg,
J. Amer. Chem. Soc. 78, 26 (1956)
- [14] a) J. Aveston, E. W. Anacker u. J. S. Johnson,
Inorg. Chem. 3, 743 (1964)
b) W. H. Nelson u. R. S. Tobias, *ibid.*, 3, 653 (1964)
- [15] J. S. Johnson u. K. A. Kraus,
J. Amer. Chem. Soc. 78, 3937 (1956)
J. S. Johnson, K. A. Kraus u. R. W. Holmberg,
ibid., 78, 5506 (1956)
- [16] vgl. z. B. H.-P. Stock, Z. Naturforsch. 20b, 933 (1965)
- [17] J. S. Johnson, G. Scatchard u. K. A. Kraus,
J. Phys. Chem. 63, 787 (1959)
- [18] J. W. Williams, K. E. Van Holde, R. L. Baldwin u.
H. Fujita, Chem. Revs. 58, 715 (1958)
- [19] E. F. Casassa u. H. Eisenberg,

- J. Phys. Chem. 64, 753 (1960)
- [20] R. M. Rush, J. S. Johnson u. K. A. Kraus,
Inorg. Chem. 1, 378 (1962)
- [21] J. S. Johnson, K. A. Kraus u. G. Scatchard,
J. Phys. Chem. 64, 1867 (1960)
- [22] C. Drucker, Z. physik. Chem. A 180, 359 (1937)
- [23] J. S. Johnson, K. A. Kraus u. T. F. Young,
J. Amer. Chem. Soc. 76, 1436 (1954)
- [24] H. Fujita, l.c. [10], S. 19
- [25] M. C. Baker, P. A. Lyons u. S. J. Singer,
J. Amer. Chem. Soc. 77, 2011 (1955)
- [26] H.-P. Stock, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74, 409 (1970)

Diese Arbeit wurde von Oktober 1968 bis April 1971 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. H.-P. Stock durchgeführt.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr. H.-P. Stock, möchte ich für die interessante Themenstellung, für seine tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für viele wertvolle Anregungen und Ratschläge herzlich danken.

Herrn Professor Dr. K. F. Jahr, der diese Arbeit an seinem Institut ermöglichte und förderte, danke ich an dieser Stelle vielmals.

Lebenslauf

Am 3. Juli 1939 wurde ich, Bodo Plewinsky, in Potsdam geboren. Im Oktober 1946 verunglückte ich bei Munitionssprengungen in Kleinfurra. Als Folge hiervon bin ich noch heute kriegsversehrt (Minderung der Erwerbsfähigkeit: 50 v. H.). Nach dem Besuch verschiedener Schulen bestand ich am 27. Februar 1959 an der fünften Oberschule Wissenschaftlichen Zweiges in Berlin-Hermsdorf die Reifeprüfung.

Nach der Immatrikulation an der Freien Universität Berlin begann ich im Sommersemester 1959 mit dem Studium der Humanmedizin, wechselte im Sommersemester 1961 zur Fachrichtung Chemie, legte am 26. November 1963 die Vorprüfung zur Diplomprüfung und am 20. Juli 1967 die Diplomhauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit ("Untersuchungen über die Art der Wasserbindung in Kaliumtelluraten") fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. F. Jahr an. Seit Oktober 1968 arbeitete ich dort unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-P. Stock an der vorliegenden Dissertation.

Seit April 1969 bin ich im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin als Hilfsassistent, seit Mai 1970 als wissenschaftlicher Assistent tätig.

